

DIANA JASTROMBEK

**Otimização de transistores de efeito de campo
orgânicos baseados em ftalocianinas metálicas**

Curitiba

2016

DIANA JASTROMBEK

Otimização de transistores de efeito de campo orgânicos baseados em ftalocianinas metálicas

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

Curitiba

2016

J39o

Jastrombek, Diana

Otimização de transistores de efeito de campo orgânicos baseados em ftalocianinas metálicas/ Diana Jastrombek. – Curitiba, 2016.
86 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Física, 2016.

Orientador: Ivo Alexandre Hümmelgen .
Bibliografia: p. 76-86.

1. Transistores de efeito de campo. 2. Filmes finos. 3. Dispositivos dielétricos. 4. Ftalocianinas. I. Universidade Federal do Paraná. II.Hümmelgen, Ivo Alexandre. III. Título.

CDD: 621.3815284



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

"Otimização de Transistores de Efeito de Campo Orgânicos Baseados em Ftalocianinas Metálicas".

ALUNA

DIANA JASTROMBEK

Em sessão pública iniciada às oito horas do dia 18 de fevereiro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold (UFSC)		<u>A</u>
Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov (UFRGS)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado da aluna **DIANA JASTROMBEK**, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: "*Otimização de Transistores de Efeito de Campo Orgânicos Baseados em Ftalocianinas Metálicas*".

Curitiba, 18 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Ivo Hümmelgen', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu (UFPR)

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Guilherme Jean P. de Abreu', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul (UFPR)

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Cyro Ketzer Saul', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold (UFSC)

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Ivan H. Bechtold', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov (UFRGS)

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Henri Ivanov Boudinov', written over a horizontal line.

Dedico este trabalho às pessoas que consolidaram minha vida, e que junto a mim estiveram do princípio ao fim: pai Mario e mãe Ivanilda.

*E lá estava a menina
olfiando a poeira fina que pairava no ar dormente
naquela colônia distante
quando a cigarra cantava embaixo do sol ardente.*

*E lá estava a menina
indo pelo mesmo caminho marcado
na monotonia daquele rumo
bem distante do que havia sonhado.*

*E lá estava a menina
agora em um cenário diferente
envolta de idéias errantes
ela seguia seu princípio confidente.*

*E lá estava a menina
ajoelhada em plena devoção
quando diante dos ícones orava
uma flama dominava seu coração.*

*... e aqui esta a menina!
diante do fim esperado
depois de seguir um caminho valente
seu coração de alegria esta tomado.*

(D. Jastrombek)

Agradecimentos

“Se cheguei até aqui foi porque não estive sozinha...”

- Primeiramente agradeço a Deus pelas dádivas da vida e da sabedoria, e por Ele, pela sua divina graça, permitir a realização deste trabalho abençoando-me todos os dias.
- Aos meus pais, Mario e Ivanilda, pela valorização da educação que recebi desde berço, pois sem ela este trabalho não existiria. Pela dedicação, amor e carinho recebidos desde os primeiros passos de minha vida.
- Aos meus irmãos, Lucas e Milena, pelo verdadeiro incentivo ao meu desenvolvimento, por todo companheirismo, apoio incondicional e pelos excepcionais momentos de alegria.
- A Rodrigo, pelos conselhos encorajadores que me proporcionaram inteligência emocional, pela afável companhia, e, principalmente, pelas palavras de amor e carinho que tornaram os meus dias mais irradiantes.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen, pela inteligente orientação neste trabalho e pelos valiosos ensinamentos que contribuíram profundamente em meu progresso profissional.
- A Prof^a. Dr^a. Michelle S. Meruvia, pela realização das medidas de raios-X e pelas discussões produtivas sobre o trabalho.
- Ao Prof. Dr. Marlus Koehler, por dar ao trabalho valiosas contribuições e sugestões.
- A todos os meus colegas do grupo de pesquisa, por toda ajuda recebida nas atividades de laboratório e pelos momentos de descontração.
- A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de figuras.....	iv
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas	viii
Introdução	1
CAPÍTULO 1.....	5
OFETs	5
1.1 Arquitetura dos OFETs	5
1.2 Modo de operação dos OFETs	6
1.3 Curvas características dos OFETs	7
1.4 Espessura efetiva do canal condutor do OFET	12
CAPÍTULO 2.....	14
2.1 Materiais orgânicos conjugados	14
2.2 Ftalocianinas	17
2.3 Álcool polivinílico	19
2.4 Surfactantes	20
2.5 PEDOT:PSS.....	22
CAPÍTULO 3.....	24
Materiais e métodos	24
3.1 Materiais utilizados.....	24
3.2 Métodos de deposição	26
3.3 Preparação dos transistores	28
3.3.1 Limpeza dos substratos	28

3.3.2 Deposição das camadas	28
3.4 Caracterização elétrica dos dispositivos	31
3.5 Caracterização estrutural.....	32
CAPÍTULO 4.....	33
4.1 Resultados e discussões	33
CAPÍTULO 5.....	72
5.1 Conclusões	72
CAPÍTULO 6.....	74
6.1 Sugestões de trabalhos futuros	74
Trabalhos publicados.....	75
Referências bibliográficas.....	76

Resumo

No presente trabalho foram desenvolvidos transistores de efeito de campo orgânicos em arquitetura planar. As amostras foram construídas através de sucessivas deposições de filmes finos poliméricos. Foi utilizada ftalocianina como camada semicondutora ativa e álcool polivinílico como camada dielétrica.

Com o propósito de melhorar o desempenho dos transistores foi realizado tratamento na camada dielétrica desses dispositivos. Três tipos de tratamentos foram realizados por meio da deposição de três substâncias distintas em sua superfície, antes da deposição da camada semicondutora. No primeiro estudo foram utilizados os surfactantes brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS). Sendo o CTAB e o SDS surfactantes de natureza catiônica e aniônica, respectivamente. Outro material usado no tratamento do dielétrico foi a blenda polimérica poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS).

Os tratamentos realizados na camada dielétrica resultaram na melhoria do desempenho dos OFETs, aumentando consideravelmente os valores da mobilidade de efeito de campo, razão *on/off* e transcondutância. A mobilidade como função da espessura mínima do canal efetivo também foi analisada. Encontramos que a dependência da mobilidade com essa espessura pode ser modificada através do tratamento da camada dielétrica.

Foi encontrado um aumento de aproximadamente 20 vezes nos valores da mobilidade de efeito de campo e da transcondutância para as amostras que receberam tratamento com o PEDOT:PSS, se comparadas às amostras sem tratamento. Já no estudo realizado com os surfactantes a mobilidade aumentou de $(2,0 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para $(4,6 \pm 0,7) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, e a razão *on/off* teve um aumento de $(33,1 \pm 1,1)$ para $(1034 \pm 2,9)$, como consequência do tratamento do dielétrico pelo surfactante SDS.

Os dispositivos tratados apresentaram desempenho superior a outros dispositivos já reportados na literatura preparados com ftalocianina de cobre e de

níquel. O tratamento da superfície do dielétrico consiste na inclusão de uma fina camada dos materiais CTAB, SDS ou da blenda polimérica PEDOT:PSS antes da deposição da camada semicondutora. Diante disso, este trabalho apresenta estratégias simples e eficientes de aprimorar o funcionamento dos OFETs contendo ftalocianina metálica como camada ativa.

Abstract

In this work an organic field effect transistors in planar geometry was developed. These samples were made through successive depositions of thin polymeric films. Metall phthalocyanines were used as the active semiconductor layer and poly(vinyl alcohol) as a dielectric layer.

In order to improve the transistors performance the dielectric layer was submitted to chemical treatment. Three kinds of treatments were made through depositing three different substances on the surface, before semiconductor layer deposition. In the first study, we used the surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS). The CTAB and SDS surfactants are cationic and anionic surfactants, respectively. The polimeric blend poly(3,4ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonate) (PEDOT: PSS) was also used on the for the same purpose.

These three dielectric layer treatments improved the OFETs performance, increasing the mobility field effect, *on/off* current ratio and transconductance values. The field effect mobility as a function of the effective channel bottleneck thickness was also investigated. The results showed that the mobility dependence as a function of the channel thickness can be modified.

It was found that the mobility and transconductance increase about 20 times for PEDOT:PSS treated samples, when compared to untreated samples. In the surfactant treatment the mobility increased from $(2.0 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ to $(4.6 \pm 0.7) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and *on/off* ratio increased from (33.1 ± 1.1) to (1034 ± 2.9) , as a result of SDS surfactant inclusion in the transistors.

The treated devices showed superior performance than other devices already reported in the literature for Cu and Ni phthalocyanine. The dielectric surface treatment is the inclusion of a thin layer of CTAB, SDS or the polymer blend PEDOT:PSS material before the semiconductor layer deposition. Therefore, this work presents a simple and effective strategies to improve the OFETs based metal phthalocyanine as active layer performance.

Lista de figuras

Figura 1: Tela de um display orgânico de matriz ativa fabricada pela Sony. A tela tem resolução de 120×160 pixels e 2,5 polegadas. Figura retirada da referência [8].	2
Figura 2: Representação esquemática de um OFET com configuração (a) contato de topo e (b) contato de base.	5
Figura 3: (a) representação esquemática do modo de operação de um transistor e esquema de energia da interface metal-semicondutor para um transistor contendo (b) semicondutor do tipo- <i>p</i> e (c) semicondutor do tipo- <i>n</i> como camada ativa.	6
Figura 4: Curva de saída de um transistor. A linha pontilhada esta delimitando os dois regimes de operação do dispositivo: linear e saturação. Figura adaptada da referência [25].	8
Figura 5: Representação ilustrativa dos regimes de operação (a) linear, (b) “ <i>pinch-off</i> ” e (c) saturação de um transistor e suas respectivas representações gráficas. Figura adaptada da referência [17].	9
Figura 6: Curva de transferência ($I_{DS} \times V_{GS}$) e ajuste linear da curva de transferência ($ I_{DS} ^{1/2} \times V_{GS}$). Figura adaptada da referência [25].	11
Figura 7: Representação esquemática da espessura efetiva do canal condutor de um FET. A espessura do canal condutor varia devido à diferença de potencial entre os eletrodos do dispositivo.	13
Figura 8: Esquema ilustrativo dos orbitais moleculares e atômicos para uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Figura retirada de referência [30].	15
Figura 9: Gráfico da energia <i>versus</i> densidade de estados para sistemas desordenados. Figura retirada da referência [31].	16
Figura 10: Estrutura molecular de uma ftalocianina metálica. Essa figura foi retirada da referência [45].	18
Figura 11: Representação esquemática de (a) um surfactante e de (b) uma micela, que é definida como um agregado coloidal.	21
Figura 12: Fórmula estrutural da molécula de (a) PVA [51], (b) dicromato de amônia [71], (c) ftalocianina metálica [44], (d) CTAB [49], (e) SDS [49], (f) PSS [31] e (g) PEDOT [31].	25

Figura 13: Esquema ilustrativo dos métodos experimentais utilizados na fabricação das amostras. Em (a) temos a ilustração do processo de evaporação térmica [73]. Em (b) temos a ilustração do processo experimental de centrifugação [74].....	27
Figura 14: Em (a) temos a representação ilustrativa da seqüência utilizada na fabricação dos OFETs: (1) substrato limpo, (2) evaporação do eletrodo da porta, (3) deposição do isolante, (4) evaporação do semiconductor e (5) deposição dos contatos fonte e dreno. Em (b) vemos a ilustração do transistor com vista lateral.	29
Figura 15: Esquema de medidas utilizado na (a) caracterização elétrica dos transistores e (b) medida de capacitância do dielétrico utilizado na confecção dos transistores. ...	32
Figura 16: Curvas de saída para os transistores (a) Al/PVA-DA/CuPc/Au, (b) Al/PVA-DA/CTAB/CuPc/Au e (c) Al/PVA-DA/SDS/CuPc/Au.	34
Figura 17: Medidas de transferência para os transistores tratados com surfactante (curvas azul e vermelha) e para o transistor sem tratamento (curva preta). Essas medidas foram realizadas com a tensão entre fonte e dreno fixa ($V_{DS} = -5$ V).....	37
Figura 18: Linearização das curvas de transferência ($ I_{DS} ^{0.5}$ versus V_{GS}) dos três transistores. As retas preta, vermelha e azul correspondem ao ajuste linear dos transistores Al/PVA-DA/CuPc/Au, Al/PVA-DA/CTAB/CuPc/Au e Al/PVA-DA/SDS/CuPc/Au, respectivamente.	39
Figura 19: Dependência da mobilidade com a tensão efetiva de operação do transistor, ($V_{GS} - V_L$). As curvas azul, vermelha e preta correspondem a medida da amostra com SDS, com CTAB e sem surfactante, respectivamente.	41
Figura 20: Mobilidade de efeito de campo em função da espessura mínima do canal efetivo, gargalo (l_0).	43
Figura 21: Medidas de transcondutância dos OFETs Al/PVA-DA/CuPc/Au (curva preta), Al/PVA-DA/CTAB/CuPc/Au (curva vermelha) e Al/PVA-DA/SDS/CuPc/Au (curva azul). 46	46
Figura 22: Difratomogramas para as amostras com a estrutura: (a) Al/PVA-DA/CTAB/CuPc e Al/PVA-DA/CuPc e (b) Al/PVA-DA/SDS/CuPc e Al/PVA-DA/CuPc.....	47
Figura 23: Curvas de saída para os transistores (a) Al/PVA-DA/CuPc/Au e (b) Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au.	50
Figura 24: Medida de transferência para os transistores Al/PVA-DA/CuPc/Au (curva preta) e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au (curva vermelha). Essa medida foi realizada com $V_{DS} = -5$ V.	52

Figura 25: Ajuste linear das curvas de transferência dos transistores Al/PVA-DA/CuPc/Au (reta preta) e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au (reta vermelha).	54
Figura 26: Gráfico da dependência da mobilidade de efeito de campo com a tensão efetiva de operação nos transistores, ($V_{GS} - V_L$).	55
Figura 27: Medida da dependência da mobilidade dos portadores com a espessura mínima do canal condutor, l_0	57
Figura 28: Medidas de transcondutância para a amostra tratada com PEDOT:PSS (curva vermelha) e para a amostra referência (curva preta).	59
Figura 29: Difrátogramas das amostras Al/PVA-DA/CuPc (curva preta) e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc (curva vermelha).	60
Figura 30: Curvas de (a) saída e de (b) transferência para o transistor Al/PVA-DA/NiPc/Au. As medidas mostram que o transistor não está funcionando, indicando que não ocorre a formação do canal condutor.	62
Figura 31: Curvas de saída do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au. Os regimes linear e de saturação, e a saturação de I_{DS} indicam o funcionamento do dispositivo... 64	64
Figura 32: Medidas de (a) transferência e (b) transcondutância. A medida de transferência foi realizada com a tensão $V_{DS} = -5$ V.	65
Figura 33: Ajuste linear da medida de transferência do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au. A partir deste ajuste foram calculadas a tensão limiar e a mobilidade de efeito de campo do dispositivo.	68
Figura 34: Dependência da mobilidade dos portadores de carga com a tensão de operação ($V_{GS} - V_L$) do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au.	69
Figura 35: Dependência da mobilidade com a espessura efetiva do canal condutor do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au.	70

Lista de Tabelas

Tabela 1: Caracterização elétrica dos transistores tratados com os surfactantes CTAB e SDS e do transistor sem tratamento na camada dielétrica.....	48
Tabela 2: Mobilidade de efeito de campo para transistores baseados em CuPc com diferentes camadas dielétricas.....	55
Tabela 3: Caracterização elétrica do transistor com a camada de PEDOT:PSS e do transistor sem PEDOT:PSS.	59
Tabela 4: Mobilidade de efeito de campo para transistores baseados em NiPc com diferentes camadas dielétricas.....	68

Lista de Abreviaturas

FET	Transistor de Efeito de Campo
OFET	Transistor de Efeito de Campo Orgânico
MOSFET	Transistores de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor
NiPc	Ftalocianina de Níquel
CuPc	Ftalocianina de Cobre
HOMO	Mais Alto Orbital Molecular Ocupado
LUMO	Mais Baixo Orbital Molecular Desocupado
MPc	Ftalocianina Metálica
PVA	Álcool Polivinílico
DA	Dicromato de Amônia
CTAB	Brometo de Hexadeciltrimetilamonio
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
PEDOT	Poli(3,4etilenodioxitiofeno)
PSS	Poli(sulfonato de estireno)
OTS	Octadecyltrichlorosilano
CMC	Concentração Micelar Crítica
LED	Dispositivo Emissor de Luz
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio
Au	Ouro
Al	Alumínio
Ag	Prata
In	Índio

Introdução

O primeiro transistor foi proposto em 1925 pelo físico austro-húngaro Julius Edgar Lilienfeld [1]. Em outubro daquele mesmo ano Lilienfeld obteve no Canadá a primeira patente de um transistor, a qual ele descreveu como “aparato para controlar a corrente fluindo entre dois terminais de um sólido eletronicamente condutor estabelecendo um terceiro potencial entre os dois terminais citados”. Seu invento operava basicamente como um capacitor: uma placa tinha um canal condutor entre dois eletrodos, enquanto que a outra placa era um terceiro eletrodo. Quando aplicava voltagem no terceiro eletrodo, este modulava a densidade de portadores de cargas no canal. Como na época ele não publicou nenhum artigo a respeito de sua descoberta, seu trabalho ficou desconhecido [2].

A idéia de transistor proposta por Lilienfeld foi estudada e aperfeiçoada por Shockley e Pearson em 1940 [3]. Já em 1948, J. Bardeen e W. Brattain construíram um transistor utilizando germânio como camada semicondutora. Mas foi apenas no ano de 1960 que o termo transistor de efeito de campo (do inglês, *Field Effect Transistor - FET*) passou a ser usado. Neste mesmo ano, em 1960, Atalla fabricou o primeiro transistor contendo silício como camada ativa e óxido de silício como camada isolante, trazendo grandes avanços à área da microeletrônica [4]. Esse dispositivo, chamado MOSFET (do inglês, *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), é amplamente utilizado até os dias de hoje na fabricação de computadores, celulares e em outros dispositivos eletrônicos. Atualmente, o MOSFET é o constituinte mais proeminente da microeletrônica moderna devido à evolução das técnicas de preparo e obtenção do semicondutor silício.

Os transistores foram sendo aperfeiçoados pelo teste de diferentes materiais em sua fabricação. Uma classe de material utilizada nesses dispositivos que despertou considerável interesse é a dos materiais orgânicos. No ano de 1986 Koezuka *et al* reportaram o primeiro transistor orgânico de efeito de campo, OFET (do inglês, *Organic Field Effect Transistor*), utilizando o politiofeno como camada ativa [5]. Atualmente os OFETs são bastante estudados, pois além de permitirem a investigação

de transporte de cargas em semicondutores orgânicos, passaram a constituir também uma tecnologia comercialmente viável.

Os transistores orgânicos ganham interesse científico por possuírem vantagens que não são possíveis em transistores inorgânicos baseados em silício. Os OFETs apresentam boa compatibilidade com diferentes substratos (incluindo plásticos flexíveis), baixa temperatura de produção, flexibilidade mecânica, transparência e considerável baixo custo de fabricação por utilizar técnicas de deposição e materiais baratos [6]. O progresso nas pesquisas científicas possibilitou uma melhora do desempenho dos OFETs mostrando que esses dispositivos são capazes de atingir, ou até mesmo ultrapassar, o desempenho de transistores feitos de silício [7]. Na figura 1 temos uma tela flexível, produzida com filme plástico, capaz de produzir imagens coloridas e em movimento. Esse dispositivo é um exemplo da tecnologia orgânica.



Figura 1: Tela de um display orgânico de matriz ativa fabricada pela Sony. A tela tem resolução de 120×160 pixels e 2,5 polegadas. Figura retirada da referência [8].

Uma classe de material orgânico que tem atraído considerável atenção são as ftalocianinas metálicas. A estabilidade química e térmica das ftalocianinas são características que garantem seu emprego na fabricação de OFETs e em nanotecnologia [9]. O primeiro transistor utilizando esse tipo de material foi feito por Guillaud *et al*, em 1989, evaporando-se ftalocianina de níquel (NiPc) sobre óxido de

silício [10]. Guillaud confeccionou transistores com diferentes espessuras da camada semicondutora, e encontrou melhores resultados para o transistor contendo 200 nm de NiPc. Para esse dispositivo ele obteve valores de mobilidade e transcondutância de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e 4,4 nS, respectivamente.

Outra ftalocianina metálica que passou a ser empregada na fabricação de OFETs é a ftalocianina de cobre (CuPc). Esta foi utilizada em transistores pela primeira vez em 1996, por Bao *et al* [11]. Neste trabalho [11] foi reportado que a temperatura do substrato durante a evaporação do semicondutor interfere na morfologia do filme e, conseqüentemente, na mobilidade do dispositivo. Neste trabalho foi reportado mobilidade de efeito de campo de $2,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os transistores em que a CuPc foi evaporada sobre substrato de SiO_2 à 125 °C.

Na literatura pode ser encontrada uma vasta quantidade de trabalhos realizados com transistores contendo ftalocianina metálica como camada semicondutora ativa. Reportam-se valores de mobilidade de efeito de campo de $2,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [11] e $6,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [12] para transistores de CuPc e NiPc, respectivamente. Além disso, também são encontrados trabalhos que demonstram estratégias de aumentar a mobilidade desses dispositivos [13, 14].

Chaabane *et al* [13] mostraram que a mobilidade de transistores de NiPc aumenta de $1,15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para $8,90 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ao realizar tratamento térmico na camada semicondutora. Recentemente, no ano de 2011, Chaure *et al* [14] reportaram aumento da mobilidade de $0,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para $4,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em FETs contendo CuPc, através de tratamento realizado na camada dielétrica do dispositivo. Neste caso, o dielétrico SiO_2 foi tratado pela deposição de octadecyltrichlorosiano (OTS) em sua superfície, para passivação das armadilhas de cargas na interface CuPc/ SiO_2 . Embora Chaure *et al* [14] tenham mostrado uma estratégia de melhorar o desempenho de transistores, o método por eles utilizado requer temperatura controlada de ~ 50 °C para deposição do OTS, o que pode ser, em muitos casos, uma limitação da técnica utilizada.

Tendo em vista a elevada importância dos transistores orgânicos na indústria eletrônica, faz-se necessário estudar e aumentar a eficiência desses dispositivos. Um

dos principais problemas atuais dos OFETs é, em muitos casos, a sua alta tensão de operação (em torno de 20 V), o que impede o emprego deles em dispositivos tais como displays flexíveis e sensores orgânicos [8]. Outro aspecto importante é a mobilidade de efeito de campo dos transistores. Em transistores baseados em materiais orgânicos são reportados baixos valores de mobilidade devido à estrutura molecular desses materiais. Portanto, a redução da tensão de operação e o aumento da mobilidade são fatores muito importantes no emprego tecnológico dos OFETs.

Motivados pela importância de construir OFETs que operam em baixas tensões (aproximadamente 5 V) e aprimorar o desempenho desses dispositivos, o conteúdo desta tese baseia-se na construção, caracterização e estudo de transistores baseados em ftalocianinas metálicas. Os dispositivos desenvolvidos neste trabalho foram feitos a partir da deposição de materiais orgânicos entre eletrodos metálicos, sendo que a camada dielétrica foi obtida a partir de uma solução de álcool polivinílico. O tratamento da camada dielétrica é o foco principal deste trabalho, pois foi o meio utilizado para melhorar o desempenho dos transistores.

Organização da tese

O presente trabalho está organizado em 6 capítulos. Inicialmente, no capítulo 1, será feita uma introdução e revisão bibliográfica dos transistores orgânicos. Neste primeiro capítulo há a fundamentação teórica necessária para compreensão do trabalho, onde são apresentados os princípios básicos de funcionamento e caracterização dos OFETs. Em seguida, no capítulo 2, será dada uma abordagem sobre a natureza dos materiais orgânicos. No capítulo 3 serão descritos os materiais, métodos de preparação e de caracterização utilizados no estudo dos dispositivos desenvolvidos. No capítulo 4, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização dos OFETs. As conclusões dos resultados obtidos serão apresentadas no capítulo 5. Por fim, no capítulo 6, serão dadas sugestões de trabalhos futuros que poderão ser realizados para dar continuidade ao estudo dos transistores orgânicos desenvolvidos nesta tese.

CAPÍTULO 1

OFETs

1.1 Arquitetura dos OFETs

Um OFET pode apresentar várias arquiteturas [15,16], sendo que todas elas envolvem deposições de sucessivas camadas finas (menor que um micrometro) de diferentes materiais. Esses dispositivos são constituídos basicamente por três partes: uma camada semicondutora, um isolante e três eletrodos [17]. Um dos eletrodos, a porta, fica isolada dos outros dois pela camada isolante. Já os eletrodos restantes, fonte e dreno, ficam em contato direto com a camada semicondutora. A fonte e o dreno são separados por uma distância chamada comprimento de canal. Esses eletrodos podem ser depositados sobre o semicondutor ou sobre o isolante, dependendo da geometria.

Na figura 2 são representadas duas geometrias que são muito comuns na fabricação de OFETs: contato de topo (fig. 2 (a)) e contato de base (fig. 2 (b)) [18]. Ambas as configurações possuem vantagens e desvantagens. Por exemplo, na configuração contato de base podem ser utilizados métodos envolvendo solventes e/ou tratamento térmico na preparação do isolante e dos eletrodos sem prejudicar a camada semicondutora [19].

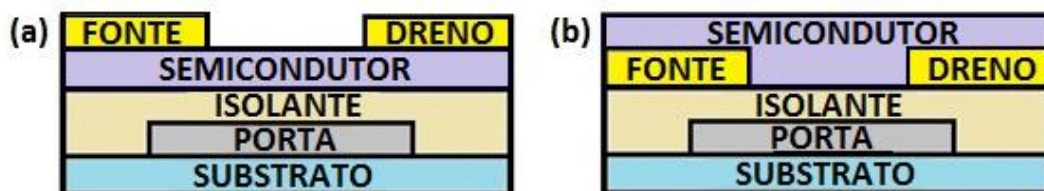


Figura 2: Representação esquemática de um OFET com configuração (a) contato de topo e (b) contato de base.

Por outro lado, quando comparado com a estrutura contato de base, a estrutura contato de topo apresenta menor resistência de contato entre os eletrodos (fonte e dreno) e a camada semicondutora e menor probabilidade de difusão do metal do contato no interior do isolante, o que comprometeria o isolamento elétrico do eletrodo da porta [18].

1.2 Modo de operação dos OFETs

O modo de operação de um OFET é ilustrado na representação esquemática da figura 3 (a). OFET é um dispositivo que tem como princípio básico modular a corrente entre dois eletrodos através de um campo elétrico aplicado em um terceiro eletrodo. Basicamente o transistor funciona como um capacitor: sendo a fonte o eletrodo comum, quando uma tensão é aplicada entre os eletrodos fonte e porta (V_{GS}), cargas elétricas são induzidas na interface isolante/semicondutor (daí o termo “efeito de campo”). A natureza das cargas induzidas na interface dependerá da tensão aplicada na porta. Quando uma tensão negativa é aplicada nesse eletrodo teremos acúmulo de buracos na interface isolante/semicondutor, em contrapartida, quando uma tensão positiva for aplicada haverá acúmulo de elétrons [15]. As cargas induzidas na interface formarão um canal condutor entre fonte e dreno quando for aplicada uma tensão entre esses eletrodos (V_{DS}). O fluxo de corrente resultante no semicondutor é modulado pela tensão aplicada na porta [20].

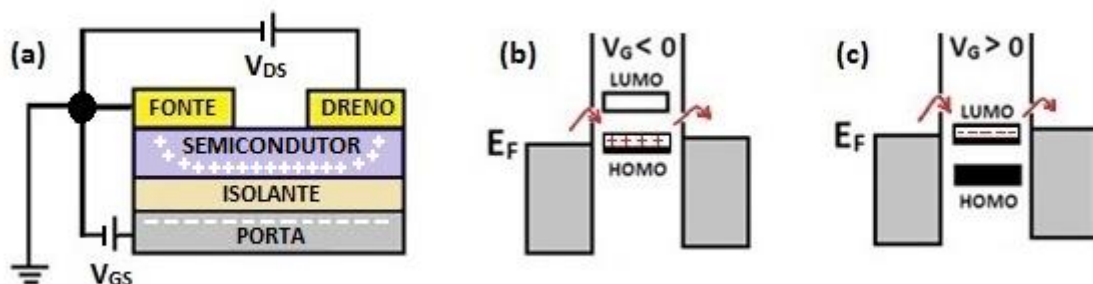


Figura 3: (a) representação esquemática do modo de operação de um transistor e esquema de energia da interface metal-semicondutor para um transistor contendo (b) semicondutor do tipo-*p* e (c) semicondutor do tipo-*n* como camada ativa.

Assim como o transporte de cargas através do canal condutor, a injeção de cargas entre os eletrodos fonte e dreno e o semicondutor é de extrema importância para o funcionamento adequado do dispositivo. A injeção de portadores de carga da fonte para o semicondutor (e depois do semicondutor para o dreno) dependerá da diferença de energia entre o nível de Fermi dos eletrodos metálicos e os níveis HOMO e LUMO do semicondutor [17]. Como pode ser visto na figura 3 (b), quando o nível HOMO do semicondutor está próximo ao nível de Fermi do metal a condução de buracos é favorável, e a condução é do tipo-*p*. Por outro lado, quando o nível LUMO do semicondutor está mais próximo ao nível de Fermi do metal (fig. 3 (c)) é favorecida a condução de elétrons, e a condução é chamada tipo-*n*.

Para que o transistor passe a funcionar é necessário que ele atinja uma tensão mínima de operação, denominada tensão limiar (V_L). A tensão limiar é a tensão mínima a ser aplicada na porta para que as cargas induzidas no semicondutor comecem a formar o canal condutor. A tensão limiar pode ter diversas origens. Uma delas sugere que as armadilhas de cargas no semicondutor precisam ser preenchidas para que cargas móveis sejam induzidas no canal [17]. Outra explicação é devida a presença de dipolos na superfície do isolante, sendo que o acúmulo de portadores de cargas induzidas no canal dependerá da natureza das cargas na superfície do isolante [21]. Antes de atingir a tensão limiar dizemos que o dispositivo está no estado “*off*”, e após atingir a tensão limiar dizemos que o dispositivo está no estado “*on*” [17].

1.3 Curvas características dos OFETs

Para melhor entender o modo de operação do OFET, as figuras 4, 5 e 6 trazem um conjunto de curvas *I versus V* típicas de um transistor. A figura 4 mostra a curva de saída de um transistor. Essa curva mostra a variação da corrente entre fonte e dreno, I_{DS} , com a tensão entre fonte e dreno, V_{DS} , para diferentes tensões entre fonte e porta, V_{GS} . No gráfico, a curva pontilhada delimita os dois regimes distintos de operação que ocorrem durante o funcionamento do FET. Para pequenos valores de V_{DS} observamos que a corrente obedece à lei de Ohm, e diz-se que o transistor está no regime linear.

Com o aumento de V_{DS} pode ser observado um comportamento de saturação da corrente, e o transistor passa a operar no regime de saturação.

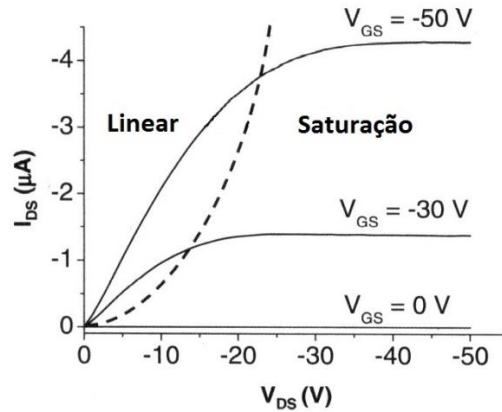


Figura 4: Curva de saída de um transistor. A linha pontilhada está delimitando os dois regimes de operação do dispositivo: linear e saturação. Figura adaptada da referência [25].

Para entendermos como ocorrem o regime linear e o regime de saturação na curva de saída vamos observar a figura 5. Nessa figura temos à esquerda uma representação esquemática do que ocorre no canal em cada regime de operação, e à direita como cada regime de operação é representado graficamente. O regime linear (fig. 5 (a)) ocorre quando $V_{DS} < (V_{GS} - V_L)$, onde V_L é a tensão limiar. Nesse regime a concentração dos portadores de carga no canal é uniforme, e a corrente através do canal é diretamente proporcional à tensão V_{DS} [22].

À medida que V_{DS} aumenta, o potencial eletrostático nas proximidades do eletrodo dreno decresce, e torna-se zero quando a relação $V_{DS} = V_{GS} - V_L$ é alcançada (fig. 5 (b)). Assim, ocorre uma região de depleção do canal e a densidade de portadores de carga do canal nas proximidades do dreno diminui para zero, e diz-se que o transistor apresenta o regime “*pinch-off*” [25].

O “*pinch-off*” é definido como um ponto entre os eletrodos fonte e dreno onde a densidade de portadores livres de carga local se aproxima de zero. Devido o campo elétrico na região de depleção, os portadores de carga se deslocam do ponto de

“pinch-off” para o eletrodo dreno, formando-se assim a corrente de saturação. O regime de saturação (fig. 5 (c)) ocorre quando a tensão entre fonte e dreno não consegue drenar os portadores de carga que estão sendo induzidos pela tensão na porta, ocasionando assim a saturação da corrente [17]. Esse regime ocorre quando $V_{DS} \geq (V_{GS} - V_L)$ é alcançado, e nele a corrente torna-se independente da tensão entre fonte e dreno.

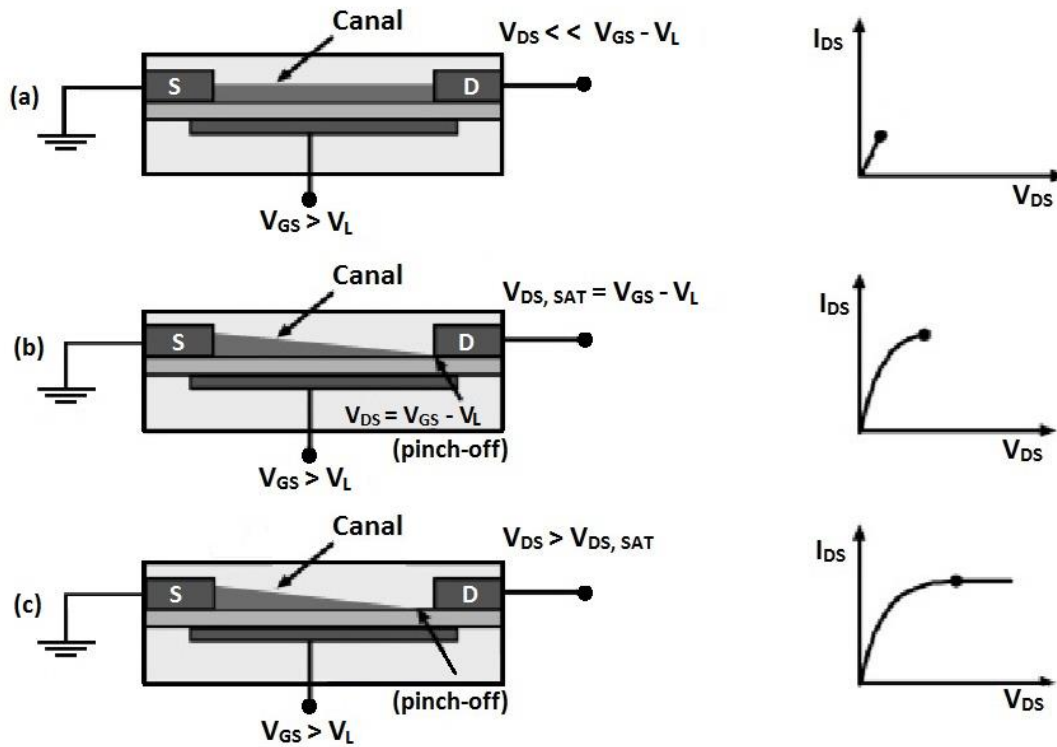


Figura 5: Representação ilustrativa dos regimes de operação (a) linear, (b) “pinch-off” e (c) saturação de um transistor e suas respectivas representações gráficas. Figura adaptada da referência [17].

A corrente nos regimes linear e de saturação é determinada através das equações (1) e (2), respectivamente:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_{GS} - V_L) V_{DS}, \quad (1)$$

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{GS} - V_L)^2, \quad (2)$$

sendo W a largura do canal, L o comprimento do canal e C_i a capacitância por unidade de área da camada isolante. Importantes características dos OFETs, tais como transcondutância, mobilidade de efeito de campo e tensão limiar podem ser extraídas dos ajustes dessas equações aos dados experimentais.

A transcondutância, g_m , é a razão da variação da corrente no dreno pela variação da tensão na porta, medida a uma tensão V_{DS} arbitrária. Essencialmente, a transcondutância mede a capacidade de modulação da corrente pelo transistor. Calculada a partir da equação (2), a transcondutância é dada por:

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}}. \quad (3)$$

Utilizando a equação (2) também podem ser extraídas a tensão limiar e a mobilidade de efeito de campo no regime de saturação. Da equação (2) é fácil ver que $I_{DS}^{1/2}$ tem relação linear com V_{GS} , ou seja:

$$I_{DS}^{1/2} = \left(\frac{W}{2L} \mu C_i \right)^{1/2} (V_{GS} - V_L). \quad (4)$$

Assim, conhecendo os coeficientes linear (A) e angular (B) da reta $I_{DS}^{1/2} = A + BV_{GS}$ é possível obter a tensão limiar e a mobilidade, utilizando as equações (5) e (6), respectivamente:

$$V_L = -\frac{A}{B}, \quad (5)$$

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} B^2. \quad (6)$$

A mobilidade determina quão facilmente os portadores podem se mover na camada ativa do OFET sob influência de um campo elétrico externo, definindo quão eficiente é o transporte de cargas no transistor [23]. A mobilidade de efeito de campo pode ser determinada tanto do regime linear quando no regime de saturação. Para o

cálculo feito no regime linear é utilizada a equação (1), para $V_{DS} \ll V_{GS}$ [24]. Neste método a mobilidade é bastante influenciada pela corrente de fuga, o que torna o cálculo não muito confiável.

Na figura 6 é apresentada a curva de transferência (símbolo preto fechado), que consiste no gráfico da corrente entre fonte e dreno, I_{DS} , versus a tensão entre porta e fonte, V_{GS} . A curva de transferência é traçada para uma determinada tensão constante aplicada entre fonte e dreno, V_{DS} . A partir dela podemos determinar grandezas fundamentais para caracterização do OFET.

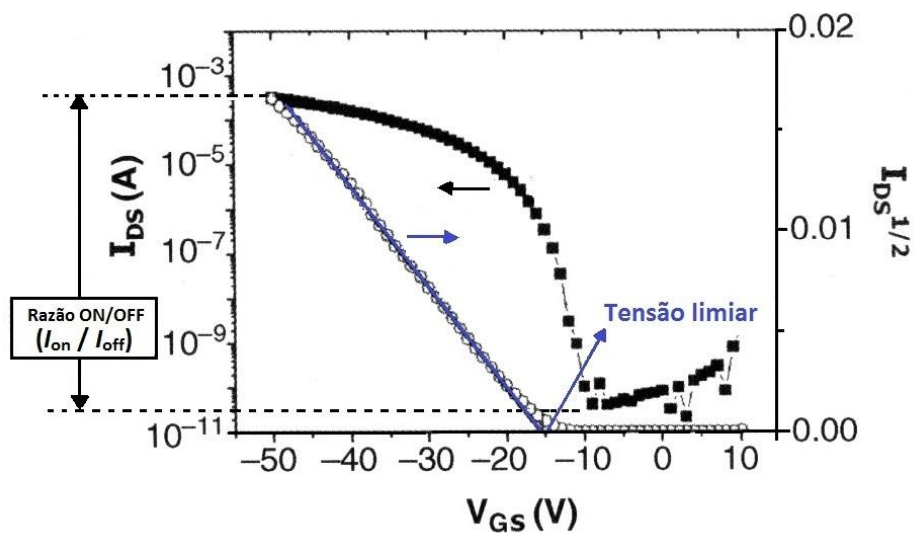


Figura 6: Curva de transferência ($I_{DS} \times V_{GS}$) e ajuste linear da curva de transferência ($I_{DS}^{1/2} \times V_{GS}$). Figura adaptada da referência [25].

Uma grandeza importante extraída da curva de transferência é a razão *on/off*. Determinada diretamente a partir da curva, a razão *on/off* consiste na razão do maior valor de corrente no dreno atingido no estado “on” (I_{on}) e o menor valor de corrente no dreno no estado “off” (I_{off}), que ocorre para $V_{GS} < V_L$. Altos valores de razão *on/off* podem estar associados a boa propriedade de isolamento do semiconductor em relação ao eletrodo porta [17]. Quando não há bom isolamento pela camada dielétrica as cargas induzidas pela tensão V_{GS} irão formar uma corrente através da camada

dielétrica chamada corrente de fuga, I_{GS} , o que é uma característica indesejável no funcionamento do dispositivo.

Na figura 6 também é apresentado o ajuste linear da curva de transferência, obtido a partir do gráfico $I_{DS}^{1/2}$ versus V_{GS} (símbolo preto aberto). Nessa figura, a reta azul representa a reta resultante do ajuste linear. Utilizando a equação (4), que é a equação da reta deste ajuste, podemos calcular a mobilidade de efeito de campo, μ , e a tensão limiar do transistor (cujo procedimento foi mostrado anteriormente). Outra maneira de obter a tensão limiar é através da extrapolação da reta até o eixo de V_{GS} , sendo o valor interceptado no eixo horizontal numericamente igual à tensão limiar, conforme ilustrado na figura 6 acima.

1.4 Espessura efetiva do canal condutor do OFET

Na sessão anterior foi discutido como ocorre a formação do canal condutor no transistor, no entanto, nenhuma informação a respeito da espessura do canal foi mencionada. Um esquema ilustrativo (fora de escala) da espessura efetiva do canal condutor, l , é mostrado na figura 7. A representação do canal em vermelho corresponde à espessura do canal que efetivamente contribui para o transporte de cargas no transistor. Koehler *et al* [26] calcularam a espessura efetiva do canal resolvendo a equação (2), apresentada anteriormente.

A espessura efetiva do canal é resultante da diferença de potencial elétrico ao longo do eixo x (ver a orientação de eixos na figura 7). Essa diferença de potencial ocorre devida a tensão aplicada entre os eletrodos do transistor. A tensão V_{GS} tende a manter os portadores de cargas próximos da interface isolante/semicondutor, enquanto que a tensão V_{DS} tende a transportar essas cargas ao longo do canal. Como a força eletrostática que mantém os portadores juntos à interface isolante/canal semicondutor varia ao longo da direção x , a distribuição dos portadores também varia nessa direção.

A espessura mínima do canal condutor, l_0 , é a região em que a força eletrostática mantém os portadores mais próximos à interface isolante/canal semiconductor. Essa espessura ocorre próximo ao eletrodo fonte, nas proximidades de $x = 0$, e é calculada pela expressão:

$$l_0 = \frac{4\epsilon kT}{eC_i(V_{GS} - V_L)} , \quad (7)$$

sendo ϵ a constante dielétrica do canal semiconductor, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e e o módulo da carga do elétron. A espessura mínima do canal condutor é chamada de gargalo (do inglês, *bottleneck*) do canal.

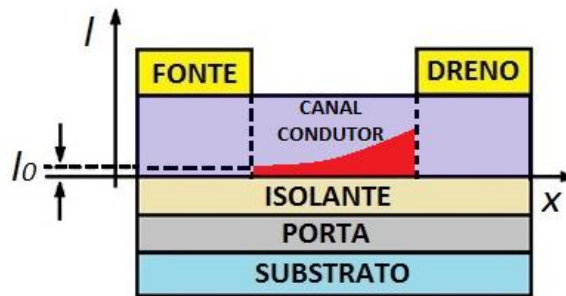


Figura 7: Representação esquemática da espessura efetiva do canal condutor de um FET. A espessura do canal condutor varia devido à diferença de potencial entre os eletrodos do dispositivo.

A região do gargalo é importante porque ela limita o transporte de portadores de carga do canal. Como consequência, os defeitos presentes na vizinhança da interface isolante/semiconductor tais como rugosidade, formação de dipolo e defeitos que implicam desordem energética ficam mais pronunciados nessa região. Em contrapartida, a passivação dos defeitos na interface visando à melhoria do funcionamento do transistor também será bem evidente na região do gargalo.

CAPÍTULO 2

2.1 Materiais orgânicos conjugados

Os materiais orgânicos possuem elevada importância em virtude de sua extensa aplicabilidade [27]. Recentemente os materiais orgânicos tem se mostrado promissores como camada ativa de OFETs, sendo a compatibilidade com substratos flexíveis e a sua fácil processabilidade os principais motivos pelos quais esses materiais são utilizados na construção desses dispositivos.

Os materiais orgânicos conjugados constituem uma classe de materiais formados predominantemente por átomos de carbono e hidrogênio, podendo conter também alguns heteroátomos incluídos na estrutura molecular [27, 28]. Esses materiais são formados por ligações conjugadas, que podem ser classificadas como lineares, ramificadas ou ligações cruzadas. Quando as ligações conjugadas são formadas por cadeias longas (lineares ou ramificadas) temos a formação de polímeros.

O polímero (do grego, *poli* = muitos, *mero* = unidade de repetição) é uma macromolécula composta por muitas (de dezenas a milhares) unidades de repetição denominadas mero, ligados por ligações covalentes [29]. Os polímeros podem ser divididos em duas grandes classes: homopolímeros, que são formados por um único tipo de monômero e os copolímeros, que são constituídos por dois ou mais monômeros diferentes. A principal característica dos polímeros conjugados é a alternância de ligações duplas e simples em sua cadeia principal. As ligações duplas são denominadas σ e π ($C = C$), enquanto que as ligações simples são denominadas σ ($C-C$).

Para entendermos um pouco sobre a estrutura eletrônica desses materiais vamos observar a figura 8, que traz uma representação da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. As ligações formadas pelos dois átomos de carbono são do tipo covalente. As ligações do tipo σ são formadas no plano de ligação dos átomos de carbono, e são originadas pela superposição dos orbitais que possuem hibridização sp^2 . Nestas ligações a maior densidade eletrônica está concentrada entre os núcleos atômicos e o seu comprimento de ligação é pequeno. Essas características fazem com que a ligação σ seja muito forte e estável. Já as ligações tipo π são

formadas pela sobreposição lateral dos orbitais p_z . Por levar a uma menor sobreposição de orbitais, a ligação π é mais fraca do que a ligação σ . Por outro lado, ela fornece as características semicondutoras para esses materiais e constitui os orbitais de fronteira HOMO e LUMO [28].

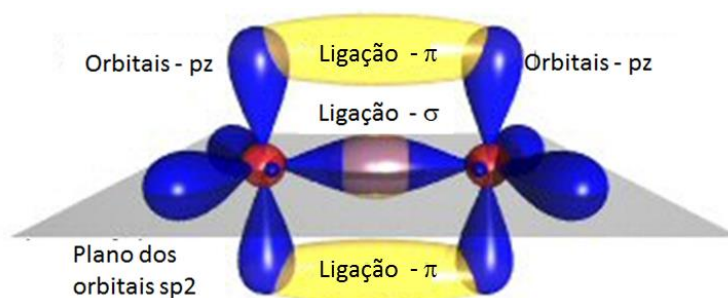


Figura 8: Esquema ilustrativo dos orbitais moleculares e atômicos para uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Figura retirada de referência [30].

O HOMO (da sigla em inglês, "*highest occupied molecular orbital*") é o maior nível energético ocupado e o LUMO (da sigla em inglês, "*lowest unoccupied molecular orbital*") é o menor nível energético desocupado. Devido à desordem estrutural dos materiais amorfos não é conveniente falar em bandas de energia, já que os níveis HOMO e LUMO podem variar de molécula para molécula, mesmo para o caso onde há somente moléculas da mesma espécie. Se compararmos com os materiais inorgânicos cristalinos, os orbitais de fronteira HOMO e LUMO corresponderiam, respectivamente, às bandas de valência e de condução. A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO é denominada *gap* de energia. O *gap* serve de medida de excitação da molécula: quanto menor o *gap*, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada.

A distribuição dos níveis HOMO/LUMO para os polímeros leva em conta a aleatoriedade da estrutura polimérica. Sendo assim, os orbitais não são representados como um nível discreto de energia, mas como uma distribuição de energia. Uma representação mais adequada das estruturas de banda seria uma distribuição gaussiana de estados dos níveis HOMO e LUMO [27,28]. Uma figura esquemática dessa representação pode ser observada na figura 9.

O transporte de portadores de carga nos polímeros ocorre entre os estados localizados por meio de ativação térmica, num processo chamado *hopping* [31]. Nesse processo os portadores de carga podem passar de um orbital molecular para outro através da absorção ou emissão de energia vibracional (fônon). No entanto, nem todos os estados localizados contribuem para o transporte de cargas. Isso ocorre porque nas extremidades da distribuição gaussiana existem poucos estados com mesmo valor de energia. Esses estados formam estados de armadilhas de carga e dificultam o transporte de portadores no polímero.

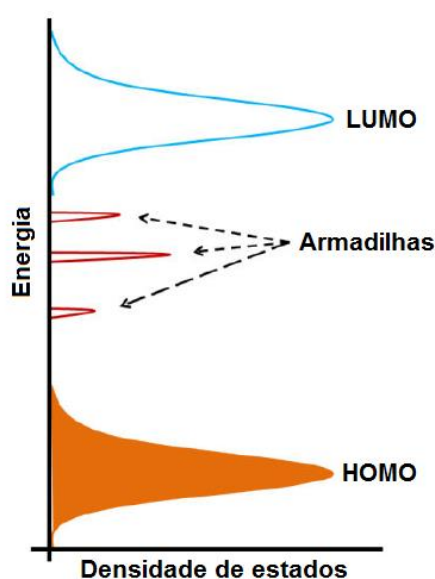


Figura 9: Gráfico da energia *versus* densidade de estados para sistemas desordenados. Figura retirada da referência [31].

As armadilhas de carga são estados energéticos localizados em que a carga permanece mais tempo nesse estado do que participando da condução elétrica. Sendo assim, a presença de armadilhas no material reduz a mobilidade dos portadores nele, pois diminuí a eficiência do transporte eletrônico [29]. Reporta-se na literatura que a principal origem das armadilhas de carga é atribuída à defeitos na cadeia polimérica [27,28], entretanto, esse assunto ainda é motivo de bastante discussão.

2.2 Ftalocianinas

A ftalocianina (do grego, *ftalo* = óleo de rocha, *cianina* = azul) não ocorre na natureza, ela é sintetizada em laboratório. A primeira ftalocianina foi produzida acidentalmente por Braun e Tcherniac em 1907 pelo aquecimento de uma solução de benzamida. Vinte anos mais tarde foi obtida a ftalocianina de cobre (CuPc) numa tentativa de produzir 1,2 dicianobenzeno [32]. A síntese das ftalocianinas envolve uma reação química de ftalonitrilos que formam a estrutura macrocíclica dessas moléculas [33].

Atualmente a produção industrial das ftalocianinas é de aproximadamente 50.000 toneladas por ano, sendo a CuPc a mais produzida de todas. A larga escala de produção dessas moléculas é devida seu uso na preparação de pigmentos e corantes azuis ou verdes, devido a intensa cor azulada desses compostos. Elas possuem também potencial para aplicação tecnológica em OFETs [34], células fotovoltaicas [35], diodos emissores de luz [36,37], sensores químicos [38], sensores de gás [39], catalisadores [40] e biosensores [41].

Caracterizadas pela alta simetria, as ftalocianinas são pequenas moléculas planares centrossimétricas com fórmula química geral $C_{32}H_{16}N_8$. O centro dessas moléculas pode acomodar um íon metálico por meio de ligações desse íon com os átomos de nitrogênio do macrociclo da ftalocianina, levando-se à formação de uma ftalocianina metálica (MPc) [42,43], como ilustra a figura 10. O átomo metálico pode ser variado havendo aproximadamente 70 possibilidades de incorporar átomos diferentes no centro da molécula [44]. Essa variação determina as propriedades ópticas e elétricas dessas moléculas. Na ausência de um átomo metálico central essas moléculas são chamadas de ftalocianina de base livre, com o centro molecular composto por dois átomos de hidrogênio (H_2Pc).

Devida à sua propriedade de auto-organização, quando depositadas as ftalocianinas apresentam uma forte tendência a formarem sobreposição do orbital π . A estrutura de sobreposição molecular π possui curta distância intermolecular. Essa

característica torna essa estrutura favorável ao transporte de cargas, favorecendo a mobilidade dos portadores nesse material [32].

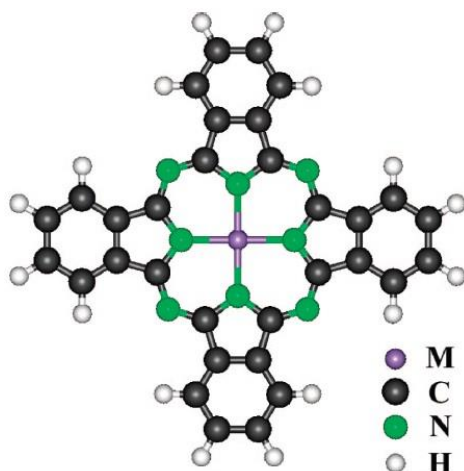


Figura 10: Estrutura molecular de uma ftalocianina metálica. Essa figura foi retirada da referência [45].

Filmes finos de ftalocianina podem ser facilmente dopados por agentes oxidantes presentes no ar (O_2 , O_3 , NO_x). Agentes oxidantes do tipo NO_x possuem alta afinidade eletrônica ($\sim 2,5$ V), e são capazes de gerar dopagem tipo-*p* em filmes de MPcs [39]. Como as ftalocianinas apresentam condução elétrica tipo-*p*, esses oxidantes podem aumentar a mobilidade dos portadores no material.

As MPcs apresentam estabilidade térmica acima de 400°C e podem ser facilmente evaporadas em alto vácuo, tornando-se possível a obtenção de filmes finos de alta qualidade. Além disso, essas moléculas têm alta estabilidade química e exibem propriedades semicondutoras e fotocondutoras [33, 44]. Propriedades como essas tornaram as MPcs materiais muito utilizados na produção de transistores. O uso delas em FETs vem ocorrendo desde a década passada, e são encontrados na literatura valores de mobilidades de efeito de campo em torno de $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [32, 34, 46, 47] para esses dispositivos.

Na literatura não é muito comum encontrarmos trabalhos sobre OFETs baseado em MPcs em que a camada dielétrica é constituída por material orgânico. Isso pode ser consequência da baixa condutividade elétrica das MPcs ($\sim 1 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$)

[33]. Outro fator é que, particularmente, quando o dielétrico é orgânico esses transistores apresentam mobilidade de efeito de campo relativamente baixa. Uma estratégia simples e eficiente de aumentar a mobilidade de OFETs baseados em MPcs foi reportada por Jastrombek *et al* [48, 49], onde foi demonstrado que o desempenho dos OFETs foi significativamente melhorado pelo tratamento do dielétrico orgânico.

2.3 Álcool polivinílico

O bom funcionamento de um transistor requer boas propriedades de isolamento da camada dielétrica deste dispositivo. Sendo assim, um dos fatores importantes na confecção da camada dielétrica de um FET é a escolha por um material com alta capacitância. A capacitância por unidade de área, C_i , para um capacitor de placas paralelas obedece a seguinte relação:

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d}, \quad (8)$$

em que ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ϵ_i é a constante dielétrica do material e d é a espessura do filme dielétrico. Se relacionarmos as equações (1) e (8) temos que:

$$(V_{GS} - V_L) \mathcal{V}_{DS} = \frac{I_{DS} L d}{W \mu \epsilon_0 \epsilon_i}, \quad (9)$$

sendo L e W o comprimento e a largura do canal, respectivamente. Na equação (9) é fácil ver que se mantivermos as dimensões do transistor (mantendo L e W fixos) utilizando um dielétrico de espessura pequena, ou constante dielétrica alta, resultará num dispositivo operando em baixas tensões.

O álcool polivinílico (PVA) possui constante dielétrica alta (entre 5 e 8) [50, 51] e, devido a essa propriedade, possibilita a construção de OFETs com camada isolante fina operando em baixas tensões [52]. Além disso, esse polímero possui outras propriedades que o torna um candidato atrativo para confecção da camada isolante de transistores, tais como: alta solubilidade em água, não tóxico, baixo custo de

produção, compatibilidade com substratos flexíveis e fácil formação de camadas uniformes por meio de processos simples de deposição [50].

Reporta-se na literatura que quando PVA é utilizado como camada dielétrica em transistores ocorre a presença de regiões de armadilhas de cargas na interface PVA/semicondutor [48, 49, 53]. Essas armadilhas são, na maioria das vezes, atribuídas aos grupos cetona e hidroxila (grupos OH) presentes na estrutura química do PVA [54]. Uma vez que no transistor o canal condutor é formado na interface isolante/semicondutor, essas armadilhas acabam dificultando o transporte de cargas através do canal.

Um meio simples de resolver esse problema é o tratamento da camada dielétrica pela deposição de uma substância em sua superfície, antes da deposição da camada semicondutora. Neste trabalho a camada dielétrica foi tratada utilizando-se três materiais diferentes: os surfactantes brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS), e o polímero poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS).

2.4 Surfactantes

Os surfactantes são moléculas anfifílicas capazes de alterar as propriedades de superfície e interfaces dos materiais. A palavra “anfifílica” (do grego, *anfi* = ambos) relata o fato de que essas moléculas possuem uma estrutura que comporta duas regiões distintas: uma que é solúvel em um solvente específico e outra que é insolúvel. Quando o solvente é água a região solúvel é denominada hidrofílica e a região insolúvel é denominada hidrofóbica [55]. As regiões hidrofílicas (afinidade com a água) e hidrofóbicas (repulsão à água) são denominadas de cabeça e cauda da molécula, respectivamente (fig. 11 (a)). Devido sua natureza peculiar, os surfactantes possuem uma ampla gama de aplicações industriais como óleos de motor, cosméticos, produtos de limpeza e lubrificantes [55, 56].

A cauda dos surfactantes normalmente corresponde a um hidrocarboneto, mas também pode ser um polidimetilsiloxano ou um fluorocarbono. Esses dois últimos tipos de surfactantes são particularmente não aquosos. A cauda pode conter de 8 a 18 carbonos, e liga-se com a parte hidrofílica (cabeça) que é composta de uma molécula polar [56]. Baseado na carga da parte hidrofílica, os surfactantes podem ser divididos em quanto a sua natureza catiônica ou aniônica. Nos surfactantes catiônicos a parte hidrofílica é carregada positivamente, enquanto que nos aniônicas essa parte é carregada negativamente.

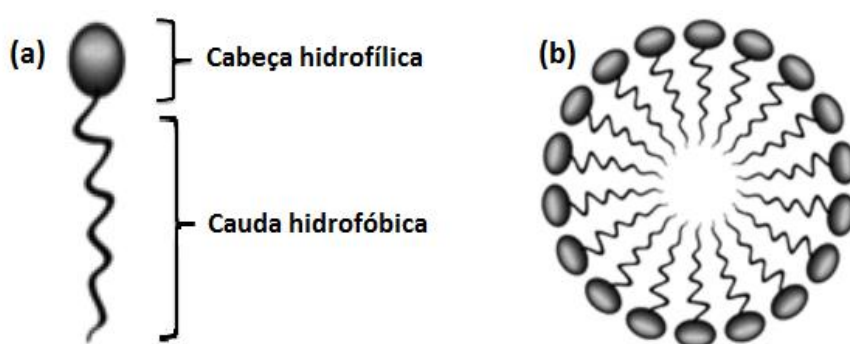


Figura 11: Representação esquemática de (a) um surfactante e de (b) uma micela, que é definida como um agregado coloidal.

Quando em solução os surfactantes podem formar agregados coloidais unitários mais complexos chamados micelas (fig. 11 (b)). O processo de formação das micelas, chamado micelização, ocorre devido à natureza dual dos surfactantes (hidrofílica/hidrofóbica) sendo que a parte hidrofóbica tende a se afastar da água e a parte hidrofílica tende a interagir fortemente com ela [57]. A micelização depende da temperatura e da concentração da solução, que são fatores característicos de cada surfactante. A temperatura e a concentração a partir da qual esses agregados são formados são chamados de temperatura de Krafft e concentração micelar crítica (CMC), respectivamente [57, 58].

O surfactante brometo de hexadeciltrimetilamonio, CTAB, é composto por uma cadeia hidrofóbica de 16 átomos de carbono ligada ao grupo polar hidrofílico NH_4^+ . O

CTAB é um surfactante catiônico e, devido a essa característica, é um forte candidato para neutralização de cargas negativas de superfície [55]. Recentemente, o uso do CTAB foi reportado para esse fim por Nawaz *et al* em transistores orgânicos de P3HT contendo PVA como camada dielétrica [59]. A temperatura de Krafft e a CMC do CTAB são 25 °C e 0,36 mg/mL, respectivamente.

Assim como os surfactantes catiônicos, os surfactantes aniônicos também são amplamente utilizados em aplicações industriais. Cerca de 10 milhões de toneladas de surfactantes são produzidas anualmente, sendo que 60 % desta produção refere-se a surfactantes aniônicos [56]. A principal razão para isso são a facilidade e o baixo custo de produção deste material. Um dos surfactantes aniônicos mais comuns é o dodecil sulfato de sódio, SDS [56, 60]. A molécula do SDS é composta por uma ramificação de 12 átomos de carbono ligada a uma cabeça hidrofílica carregada negativamente (SO_4^-). A temperatura de Krafft para o SDS é ~ 25 °C. Nessa temperatura o surfactante é ligeiramente dissolvido em água apresentando baixa viscosidade. A concentração micelar crítica desse surfactante é 2,36 mg/mL [60].

2.5 PEDOT:PSS

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é um polímero condutor derivado do tiofeno. Esse polímero foi desenvolvido por cientistas pesquisadores do laboratório da Bayer AG na Alemanha, no ano de 1980 [61]. Ele exibe propriedades interessante tais como transparência ótica na região visível e estabilidades química e térmica. Porém, o PEDOT é insolúvel na maioria dos solventes e de difícil processamento. Uma alternativa que torna esse polímero solúvel é a sua combinação com dopantes. Quando a dopagem é do tipo-*n* o PEDOT encontra-se em seu estado reduzido, e quando a dopagem é do tipo-*p* o PEDOT encontra-se em seu estado oxidado, sendo comumente utilizado como material transportador de buracos [61, 62].

Uma das combinações mais bem sucedidas na dopagem do PEDOT é o poli(sulfonato de estireno) (PSS). O PEDOT se torna solúvel quando é misturado com PSS, e fica positivamente dopado. Durante a formação da blenda polimérica

PEDOT:PSS as cadeias de PEDOT e de PSS são rigidamente ligadas através de interação iônicas [62].

O solvente utilizado para a síntese desse composto é a água, pois ela é inerte à maioria dos agentes de oxidação e aos agentes de redução. O polímero PEDOT:PSS encontra-se disponível comercialmente sob forma de solução aquosa que pode ser facilmente processada por técnicas simples de deposição como, por exemplo, a centrifugação.

Quando depositada, a solução aquosa de PEDOT:PSS apresenta uniformidade na formação de filmes até a espessura de aproximadamente 300 nm. Uma das maiores vantagens dos filmes finos desse material é a estabilidade térmica. Tratamento térmico à temperatura de até 200 °C pode ser realizado sem resultar em alterações nas propriedades estruturais do polímero [62]. Além disso, o PEDOT:PSS é compatível com substratos plásticos flexíveis. Devido essas propriedades a blenda polimérica é atrativa na confecção de transistores orgânicos [53], LEDs [63], células solares [64] e outros dispositivos eletrônicos [62, 65].

O PEDOT:PSS apresenta condução elétrica tipo-*p* [66]. O transporte no filme de PEDOT:PSS é realizado através do PEDOT, sendo que o agente dopante PSS não contribui diretamente para o transporte de cargas. As funções do PSS na solução é balancear as cargas do PEDOT e mantê-lo dispersado em água. Assim, os portadores de carga são transportados entre regiões de alta concentração de PEDOT, sendo essas regiões mais condutivas unidas por outras de menor condutividade elétrica, constituídas de defeitos estruturais ou de PSS [62].

A blenda polimérica PEDOT:PSS possui propriedades de condução elétrica intrinsecamente semelhantes às de um metal. Nesse material o transporte de cargas é decorrente dos portadores de carga livres [61]. A função trabalho do PEDOT é de aproximadamente 5 eV [67], sendo esse valor imediatamente próximo a dos metais ouro (5,1 eV) [68] e alumínio (4,3 eV) [69]. Devido essa característica, esse polímero pode substituir eletrodos metálicos, usualmente utilizados em dispositivos eletrônicos. Além do mais, ele permite a construção de eletrodos poliméricos transparentes, tendo em vista a alta transparência do filme de PEDOT:PSS na região do espectro visível [65].

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

3.1 Materiais utilizados

Para confecção dos transistores foram utilizados os seguintes materiais: alumínio (Al) para formação do eletrodo da porta, uma solução de álcool polivinílico (PVA) e dicromato de amônia (DA) para confecção da camada isolante, ftalocianina metálica para preparação da camada semicondutora (foram utilizadas a ftalocianina de cobre (CuPc) e a ftalocianina de níquel (NiPc)) e ouro (Au) para formação dos eletrodos fonte e dreno. Para os três tratamentos realizados na camada isolante foram utilizados os seguintes materiais: brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS).

A camada isolante foi obtida a partir de uma solução de PVA (fig. 12 (a)). O PVA foi adquirido em forma de pó da Sigma Aldrich, com peso molecular 130000 e número de referência 81365. Para preparar este material em forma de solução foram dissolvidos 60 mg de PVA em 1 mL de água deionizada (resistividade $> 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$), obtida utilizando um sistema mili-Q. Nessa solução foi colocado um magneto, e ela permaneceu 2 horas no agitador magnético em uma temperatura de 60°C para melhorar a sua dissolução.

Reporta-se na literatura [70] que para utilização do PVA puro como camada isolante em transistores faz-se necessário uma camada espessa deste material, para que a corrente de fuga seja a mínima possível. No entanto, quanto mais espessa for a camada dielétrica de um transistor, maior terá de ser a tensão de operação desse dispositivo (ver equação 9). Como nosso objetivo é operar com tensões baixas, a estratégia utilizada para melhorar o isolamento, mantendo a espessura do isolante, foi a mistura de dicromato de amônia (DA) com PVA.

O dicromato de amônia (DA) atua como agente reticulador da cadeia polimérica do PVA [70, 71]. Assim, na solução de PVA foram acrescentados 15 mg de DA e a mistura foi agitada por mais duas horas em temperatura ambiente. A razão PVA:DA 1:0,25 foi reportada por Benvenho *et al* como sendo a melhor proporção, pois apresentou, além de menor corrente de fuga nos transistores, filmes poliméricos de menor rugosidade [71]. O dicromato de amônia utilizado neste trabalho foi obtido da Neon, com número de referência 01083. A estrutura química do dicromato de amônia é apresentada na figura 12 (b).

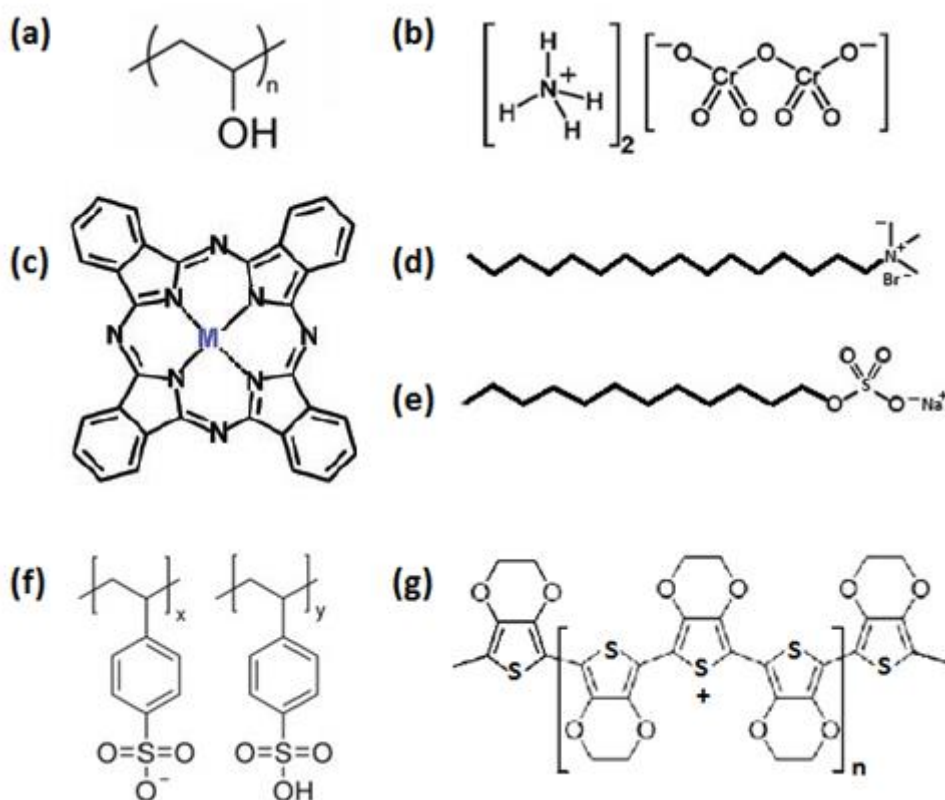


Figura 12: Fórmula estrutural da molécula de (a) PVA [51], (b) dicromato de amônia [71], (c) ftalocianina metálica [44], (d) CTAB [49], (e) SDS [49], (f) PSS [31] e (g) PEDOT [31].

As soluções dos surfactantes SDS (fig. 12 (e)) e CTAB (fig. 12 (d)) foram dissolvidas em água deionizada. A concentração utilizada para cada uma delas foi de 3,0 mg de surfactante para 1 mL de água. Em cada uma das soluções foi colocado um

magneto e as mesmas foram colocadas para agitação, utilizando-se um agitador magnético, por 1 hora à temperatura de 60 °C. Os valores de temperatura e concentração utilizados estão acima dos valores da temperatura de Krafft e CMC, garantindo, assim, a formação de micelas pelos surfactantes. Os surfactantes CTAB e SDS foram ambos adquiridos do Sigma Aldrich. O CTAB tem fórmula química estrutural $C_{19}H_{42}BrN$ e número de referência H9151. Já o surfactante SDS possui número de referência 436143 e fórmula química $C_{12}H_{25}SO_4Na$.

Na figura 12 (f) e figura (g) é representada a fórmula estrutural química do PSS e do PEDOT, respectivamente. A solução aquosa de PEDOT:PSS utilizada neste trabalho foi adquirida da Baytron P, com número de referência 655201. Essa solução foi utilizada depois de estar envelhecida 11 anos, com condutividade $\sim 0,07 \text{ Scm}^{-1}$. Maiores detalhes sobre a caracterização do material estão publicados na referência [53].

A ftalocianina de níquel (NiPc) foi obtida da Sigma Aldrich, número de referência 360635, com fórmula química $C_{32}H_{16}N_8Ni$ e peso molecular 571,22. Também adquirida do Sigma Aldrich, a ftalocianina de cobre (CuPc) possui número de referência 546674, peso molecular 576,07 e fórmula química $C_{32}H_{16}CuN_8$. A figura 12 (c) mostra a fórmula estrutural química de uma ftalocianina metálica.

3.2 Métodos de deposição

Para confecção das amostras foram utilizados dois métodos de deposição: evaporação térmica e centrifugação. No processo de evaporação térmica (fig. 13 (a)) o material a ser depositado é colocado em um cadinho posicionado a uma determinada distância (especificada no item 3.3.2) do substrato, dentro de uma câmara a vácuo. Através do cadinho se faz passar uma corrente elétrica que, por efeito Joule, o aquece ocasionando a evaporação do material [72]. Assim, o material se deposita no substrato formando o filme fino desejado. A espessura do filme pode ser controlada pela quantidade de material depositado e pela distância do substrato em relação ao cadinho. Deve-se utilizar um cadinho feito de um material que não reaja quimicamente com o material a ser evaporado.

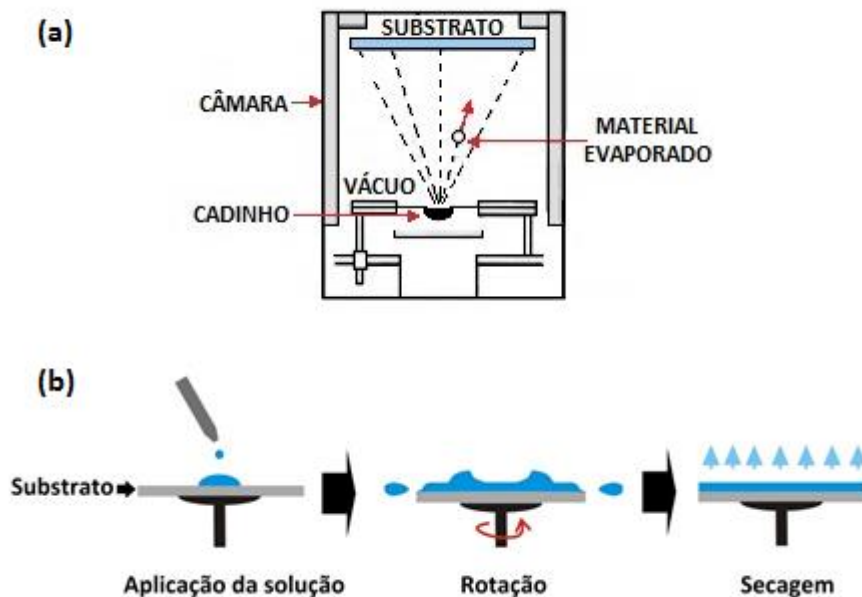


Figura 13: Esquema ilustrativo dos métodos experimentais utilizados na fabricação das amostras. Em (a) temos a ilustração do processo de evaporação térmica [73]. Em (b) temos a ilustração do processo experimental de centrifugação [74].

A técnica de centrifugação consiste basicamente em três etapas, conforme ilustrado na figura 13 (b). Primeiramente, a solução é gotejada com auxílio de uma micropipeta sobre o substrato fixado numa base. Em seguida a base é colocada para girar e, devido à força de adesão na interface líquido/substrato e a força centrífuga atuando no líquido, a solução espalha-se pela superfície do substrato [75]. A terceira etapa consiste na evaporação do solvente, que ocorre com o substrato parado. A espessura dos filmes varia com a velocidade de rotação, a quantidade de material depositado e a viscosidade da solução [76].

3.3 Preparação dos transistores

3.3.1 Limpeza dos substratos

Antes de iniciar a confecção dos dispositivos é necessário limpar os substratos nos quais serão depositadas as camadas. Os substratos são lâminas de vidro com dimensões de aproximadamente 1,0 cm × 2,6 cm de área e 1,2 mm de espessura. O primeiro passo da limpeza é feito com o intuito de retirar impurezas e gorduras das lâminas. Para isso elas são colocadas em um béquer com acetona e agitadas em banho ultrassônico por 20 minutos. Embora as impurezas sejam removidas as lâminas não estão prontas para serem utilizadas, pois há resíduos de acetona na superfície das mesmas. Para remoção da acetona elas são colocadas em banho ultrassônico por mais 20 minutos em um béquer contendo água. O terceiro passo é retirar os resíduos de água que ficaram nas lâminas, para isso as mesmas são colocadas em álcool isopropílico em banho de ultrassom por 20 minutos. Para finalizar, as lâminas são secas com um jato de ar seco comprimido, e já estão prontas para serem utilizadas.

3.3.2 Deposição das camadas

Os transistores foram formados por sucessivas deposições de camadas de diferentes materiais sobre um substrato de vidro. Na figura 14 (a) temos a representação esquemática da seqüência das deposições para formação do transistor vista de cima, e na figura 14 (b) temos a ilustração do transistor com vista lateral.

Sobre o substrato de vidro previamente limpo foi evaporado o eletrodo de alumínio da porta utilizando-se um cadinho de tungstênio. Para evaporação foi utilizada uma máscara de metal para dar formato ao eletrodo, o qual resultou com aproximadamente 1,0 mm de largura e 2,6 cm de comprimento. O substrato foi posicionado a uma distância de 20 cm do cadinho, formando um filme com 100 nm de espessura. A espessura do eletrodo foi estimada utilizando um perfilômetro da marca Brucker DektaxT, cujo equipamento foi utilizado nas medidas de espessura de todas as

camadas da amostra. O processo de evaporação ocorreu em vácuo de aproximadamente $4,0 \times 10^{-6}$ Torr.

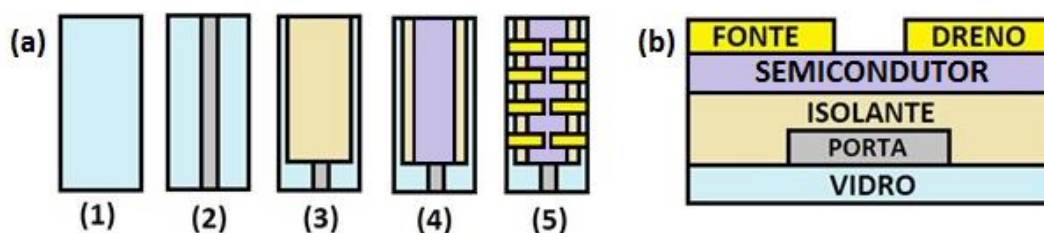


Figura 14: Em (a) temos a representação ilustrativa da seqüência utilizada na fabricação dos OFETs: (1) substrato limpo, (2) evaporação do eletrodo da porta, (3) deposição do isolante, (4) evaporação do semicondutor e (5) deposição dos contatos fonte e dreno. Em (b) vemos a ilustração do transistor com vista lateral.

Sobre o eletrodo de alumínio da porta foi feita a deposição da camada isolante PVA-DA utilizando-se a técnica de centrifugação. Com o auxílio de uma micropipeta, foi gotejada a solução de PVA-DA sobre o substrato em repouso. Em seguida, a centrifugação da solução foi feita em duas etapas: na primeira etapa utilizou-se uma velocidade de rotação constante de 800 rpm durante 6 s e na segunda utilizou-se uma velocidade de rotação constante de 4000 rpm por 60 s. Foram utilizados 80 μ L de PVA-DA para formação da camada isolante de 300 nm, cuja espessura foi estimada usando o perfilômetro. Para melhorar as propriedades de isolamento elétrico, o filme polimérico de PVA-DA foi colocado sob iluminação UV durante 10 min para que o processo de reticulação ocorresse [54]. Para esse procedimento uma lâmpada de mercúrio da marca PHILIPS TL8W/05 (365 nm, 8 W) foi posicionada 5,0 cm da amostra. Em seguida, para que ocorresse a evaporação do solvente do filme polimérico, a amostra foi submetida a tratamento térmico por 2 horas a 100 °C. Esse procedimento ocorreu em vácuo de aproximadamente 60 Torr.

Nas amostras em que foi realizado tratamento na camada isolante foram depositadas, utilizando-se a técnica de centrifugação, as soluções utilizadas no tratamento (CTAB, SDS ou PEDOT:PSS), antes da deposição da camada semicondutora. As três soluções foram gotejadas sobre o substrato em repouso, sendo que o mesmo

foi colocado, em seguida, para rotacionar. As soluções de SDS e CTAB foram ambas depositadas utilizando as velocidades de rotação de 800 rpm durante 6 s e posteriormente 1500 rpm durante 60 s. Os filmes resultantes apresentaram aproximadamente 20 nm de espessura, medidas utilizando o perfilômetro. Em seguida, os filmes foram levados para tratamento térmico em vácuo (~60 Torr) durante 30 minutos, para que ocorresse a evaporação do solvente utilizado na formação de cada uma das soluções.

Para deposição da blenda polimérica PEDOT:PSS também foi utilizada a técnica de centrifugação. Primeiramente utilizou-se a velocidade de rotação constante de 800 rpm durante 6 s e em seguida utilizou-se uma velocidade de rotação constante de 4000 rpm durante 60 s. Foram depositados 80 µL de PEDOT:PSS para formação de filmes finos com a espessura de 30 nm, que foi medida utilizando o perfilômetro. Depois de prontos os filmes foram levados para tratamento térmico durante 30 min à 100 °C para que ocorresse a secagem dos filmes pela evaporação do solvente.

A camada semicondutora foi depositada utilizando-se a técnica de evaporação térmica (pressão de aproximadamente $4,0 \times 10^{-6}$ Torr). Como a taxa de evaporação influencia fortemente a morfologia do filme [77], é muito importante que a evaporação das MPcs seja lenta (taxa de $\sim 0,05 \text{ nm s}^{-1}$), pois assim há tempo das moléculas se ordenarem uniformemente durante a deposição, formando um filme fino homogêneo [78]. Utilizando um cadinho de tântalo, a evaporação da ftalocianina foi feita a uma taxa de aproximadamente $0,10 \text{ nm s}^{-1}$, a qual foi controlada por uma microbalança de quartzo. Através de medidas feitas com o perfilômetro, as espessuras dos filmes de CuPc e NiPc foram estimadas 30 nm e 25 nm, respectivamente.

Por fim, os eletrodos de ouro foram evaporados sobre o semicondutor para formação dos contatos fonte e dreno. Foi utilizada uma máscara de metal para modelar o formato dos eletrodos, os quais resultaram com 2 mm de largura. O substrato foi posicionado 23 cm do cadinho para evaporação do Au, resultando em contatos com 100 nm de espessura, cuja medida foi feita utilizando-se o perfilômetro. O processo de evaporação do ouro ocorreu em vácuo em torno de $4,0 \times 10^{-6}$ Torr, para o qual foi utilizado um cadinho de tungstênio.

Foi escolhido ouro para fabricação dos eletrodos devido à função trabalho deste material. A função trabalho do ouro é 5,1 eV [68], sendo esse valor próximo ao nível HOMO das ftalocianinas de cobre (5,2 eV) e de níquel (5,3 eV) [79]. Essa proximidade dos níveis de energia é um fator muito importante para o funcionamento adequado do transistor, pois ela favorece a injeção de cargas do metal para o semicondutor [80]. Para formação do canal que separa os eletrodos fonte e dreno foi utilizado um fio de ouro de 100 μm de diâmetro, para bloquear localmente o fluxo do metal durante a evaporação.

3.4 Caracterização elétrica dos dispositivos

Para a caracterização elétrica dos transistores confeccionados foi utilizado uma fonte dual programável Keithley 2602. Foram utilizados dois canais da fonte dual para obtenção das curvas de transferência e de saída. Para a obtenção da curva de transferência é medida a corrente entre fonte e dreno (I_{DS}) em função da tensão entre porta e fonte (V_{GS}), enquanto que a tensão entre fonte e dreno (V_{DS}) é mantida constante. E para obtenção da curva de saída é medida a corrente entre fonte e dreno (I_{DS}) em função da tensão entre fonte e dreno (V_{DS}), enquanto que a tensão entre fonte e porta (V_{GS}) é mantida constante. Esse procedimento é repetido para diversos valores de V_{GS} . A representação esquemática do circuito da caracterização elétrica dos transistores é apresentada na figura 15 (a).

Como a ftalocianina é um material fotossensível as medidas nos transistores foram realizadas no escuro, para eliminar a possibilidade de ocorrer corrente fotoinduzida [35]. Para o controle da fonte dual foi utilizado um programa LabVIEW, o qual esboçou graficamente as medidas em andamento. Foram utilizados passo de tensão V_{GS} de 10 mV e tempo de espera para leitura da corrente de 500 ms.

Para as medidas de capacitância da camada dielétrica foi feita uma amostra depositando-se o PVA-DA entre eletrodos metálicos de Al e Au, conforme esquema ilustrativo da figura 15 (b). Para essas medidas foi utilizado o equipamento LCR 4284A

da marca Aligent Technologies. As medidas de capacitância, juntamente com as medidas nos transistores, foram realizadas no laboratório do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos do departamento de Física da UFPR.

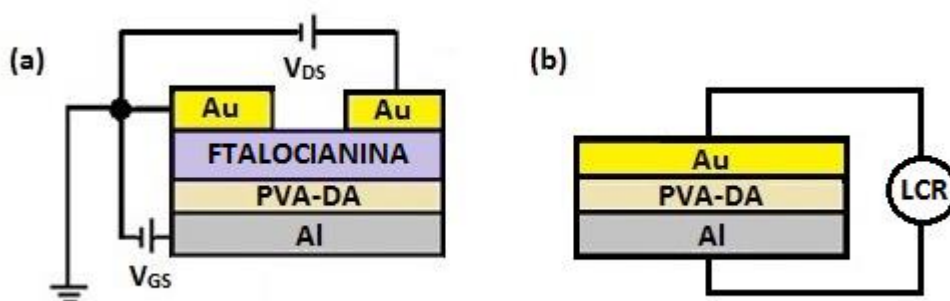


Figura 15: Esquema de medidas utilizado na (a) caracterização elétrica dos transistores e (b) medida de capacitância do dielétrico utilizado na confecção dos transistores.

3.5 Caracterização estrutural

Para as medidas de difração de raio-X foi utilizado o difratômetro da marca Shimadzu 7000 Maxima (radiação $\text{CuK}\alpha$). Utilizando a configuração de filme fino, o feixe incidente foi fixado em $2,0^\circ$ enquanto a medida 2θ foi feita na faixa de 5° a 40° , na taxa de 2° por minuto. Essas medidas foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR).

CAPÍTULO 4

4.1 Resultados e discussões

Neste trabalho foi desenvolvido o transistor em arquitetura planar com a estrutura Al/PVA-DA/MPc/Au. Com o objetivo de aprimorar o funcionamento desse dispositivo foi realizado tratamento na superfície da camada dielétrica PVA-DA. Foram realizados, separadamente, três tratamentos no dielétrico, utilizando três substâncias diferentes: os surfactantes CTAB e SDS e a blenda polimérica PEDOT:PSS. Primeiramente são apresentados os resultados obtidos do tratamento realizado com os surfactantes, e, em seguida, são mostrados os resultados obtidos do tratamento realizado com PEDOT:PSS.

A figura 16 mostra as curvas de saída obtidas dos dispositivos: Al/PVA-DA/CuPc/Au (fig. 16 (a)), Al/PVA-DA/CTAB/CuPc/Au (fig. 16 (b)) e Al/PVA-DA/SDS/CuPc/Au (fig. 16 (c)). Nos três gráficos podem ser observados os regimes de operação linear e de saturação do transistor, bem como a modulação da corrente I_{DS} para diferentes valores de V_{GS} . Essas características indicam que os três transistores estão funcionando. Entretanto, ao comparar as curvas nota-se que as amostras que receberam tratamento na camada dielétrica (fig. 16 (b) e (c)) apresentam I_{DS} maior do que a amostra sem tratamento (fig. 16 (a)). O aumento da corrente é de aproximadamente 20 vezes e indica uma melhoria no funcionamento do transistor, resultante da inclusão da camada de surfactante.

Outra diferença entre os gráficos da figura 16 é notada para pequenos valores de V_{DS} . Quando as curvas da corrente I_{DS} não se cruzam todas no mesmo ponto, para pequenos valores de V_{DS} , temos um indicativo de que há corrente de fuga (I_{GS}) através do dielétrico [81]. Essa característica indesejável é observada no gráfico da amostra referência (fig. 16 (a)). Na literatura também é reportado esse comportamento em transistores orgânicos contendo PVA-DA como camada isolante [70, 71]. Como esse efeito ocorre apenas na amostra sem tratamento deduzimos que a deposição do surfactante sobre o dielétrico proporcionou uma melhoria na propriedade de isolamento do transistor.

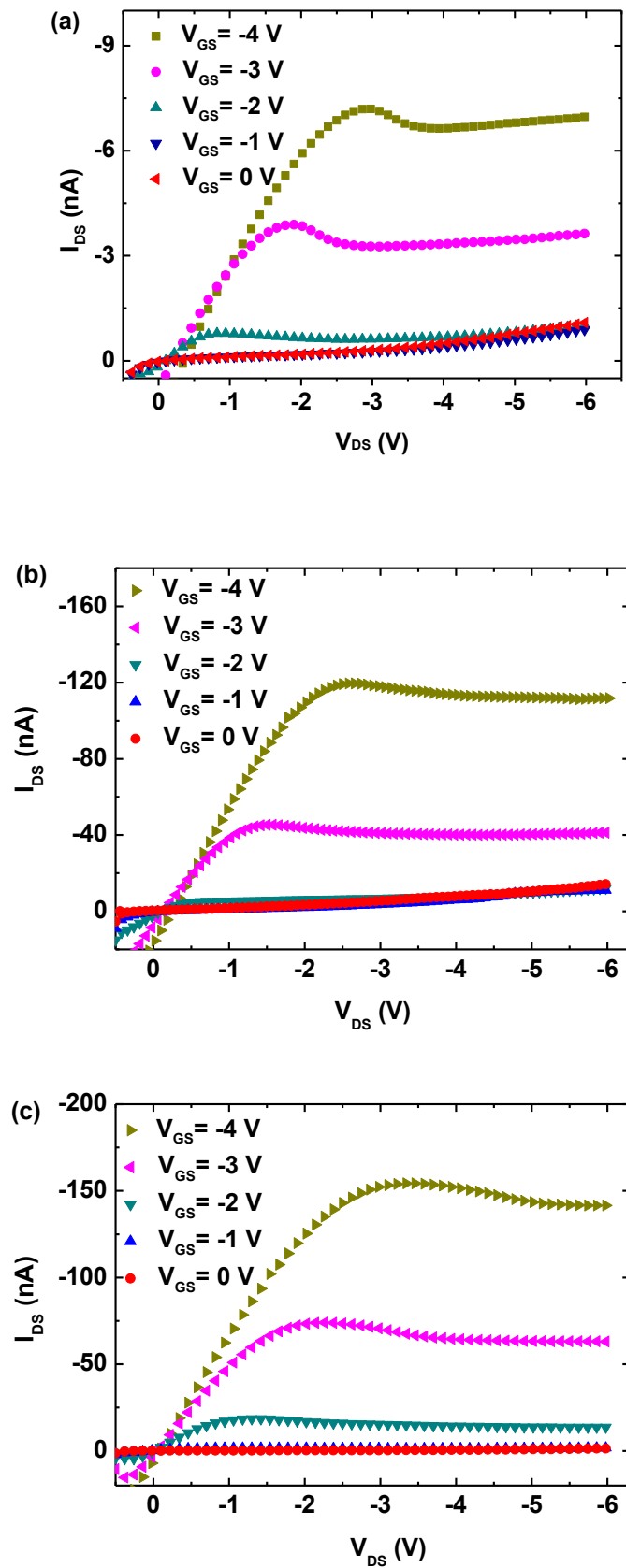


Figura 16: Curvas de saída para os transistores (a) Al/PVA-DA/CuPc/Au, (b) Al/PVA-DA/CTAB/CuPc/Au e (c) Al/PVA-DA/SDS/CuPc/Au.

Nas curvas de saída da figura 16 ocorre uma saliência da corrente próxima a tensão de “*pinch off*”. Essa saliência, também chamada de “*lump*”, é usualmente atribuída a moléculas de água e a grupos capazes de gerar polarização lenta no dispositivo [82, 83]. Reporta-se na literatura que essa característica é comum em transistores com PVA-DA caracterizados em condições ambiente [84]. A propriedade hidrofílica do álcool polivinílico (PVA) [51], utilizado para confecção da camada dielétrica, pode ter contribuição nesse efeito. O PVA absorve facilmente moléculas de água do ambiente, que se difundem no filme através das regiões amorfas do material e se juntam aos grupos hidroxila (representados pelo radical OH) do polímero [85]. Como a molécula de água é polar, a absorção dela pelo PVA vai interferir na polarização do dielétrico. Como as medidas foram feitas sob as mesmas condições, o *lump* ocorre em todas as amostras, porém, ele é mais evidente para a amostra referência porque esta apresenta menor magnitude de I_{DS} , o que torna esse efeito mais visível.

Curvas de saída contendo *lump* foram modeladas recentemente por Sworakowski *et al* [86], sendo a mobilidade dos portadores teoricamente descrita pela expressão de proporcionalidade abaixo:

$$\mu \propto \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \right] , \quad (10)$$

em que z é a distância perpendicular a partir da interface isolante/semicondutor e λ é uma constante de ordem de dimensão molecular. Neste modelo considera-se que a mobilidade dos portadores de carga no semicondutor é uma função da coordenada espacial, dependente da distância z . Nesse caso considera-se que a camada semicondutora não apresenta homogeneidade espacial ao longo de z . Métodos de deposição como, por exemplo, a evaporação térmica são susceptíveis de provocar variação na morfologia do filme semicondutor, em particular, na distância perpendicular a partir da interface isolante/semicondutor. Esse efeito resulta na dependência da mobilidade dos portadores de carga com a distância a partir da interface [86], sendo baixa imediatamente próxima a interface e aumentando com a distância z . Além disso, a variação da mobilidade também pode ser influenciada pela

presença de dipolos na interface isolante/semicondutor, que são capazes de atuar como armadilhas de cargas nessa região. A profundidade das armadilhas diminui com a distância da interface, o que também resulta na variação da mobilidade com a distância z [87]. De acordo com essa teoria, a variação da mobilidade se manifesta na modificação do formato da curva I_{DS} versus V_{DS} do transistor, vista na figura 16.

Diferente da idéia proposta por Sworakowski [86, 87], alguns trabalhos da literatura reportam que a mobilidade diminui com a distância vertical a partir da interface isolante/semicondutor [88, 89]. No entanto, nós assumimos que isso nem sempre ocorre. A superfície do filme PVA-DA possui irregularidades estruturais decorrentes dos grupos OH da sua composição química, que atuam como armadilhas de cargas na interface PVA-DA/semicondutor. Essas armadilhas resultam na dependência da mobilidade com a distância z . Como elas ocorrem na interface, a mobilidade nessa região é menor, se comparada com as regiões restantes da camada semicondutora. Por conseguinte, podemos associar a relativa redução do *lump* das curvas de saída com a passivação das armadilhas de carga da interface pelos surfactantes.

A medida de transferência para as amostras tratadas e para a amostra referência é mostrada na figura 17. Observa-se que a corrente I_{DS} aumenta significativamente para as amostras tratadas com SDS e CTAB. Esse resultado sugere que a deposição dos surfactantes sobre o dielétrico passivou os defeitos da interface PVA-DA/CuPc, possibilitando diminuição da fração de cargas aprisionadas em armadilhas. Já o mesmo não aconteceria com a amostra sem tratamento, pois nesta, a fração de cargas armadilhadas seria significativamente maior do que a fração de cargas móveis no canal condutor. Isso explica o menor valor de I_{DS} dessa amostra, também observado na curva de saída da figura 16 (a).

Nas curvas da figura 17 nota-se uma pequena histerese tanto nas amostras com surfactante como na amostra sem tratamento. Na literatura reporta-se que a histerese pode ter várias origens [90, 91, 92]. Nós podemos também atribuí-la a água e aos grupos de polarização lenta do dispositivo [93], assim como o *lump* das curvas de saída (embora sem prova conclusiva a respeito disso). Sendo assim, a menor histerese que

ocorre para a amostra tratada com o surfactante SDS é consistente com o *lump* reduzido na curva de saída desta mesma amostra (fig. 16 (c)). Além disso, se considerarmos que o surfactante é uma extensão da camada dielétrica, a histerese para as amostras tratadas podem ter uma contribuição adicional. As cargas injetadas do semiconductor para a camada de surfactante influenciam o campo elétrico gerado por V_{GS} . Esse efeito pode formar dipolos na interface PVA-DA/CuPc que contribuem para histerese da medida de transferência, podendo também alterar a tensão limiar do transistor [94].

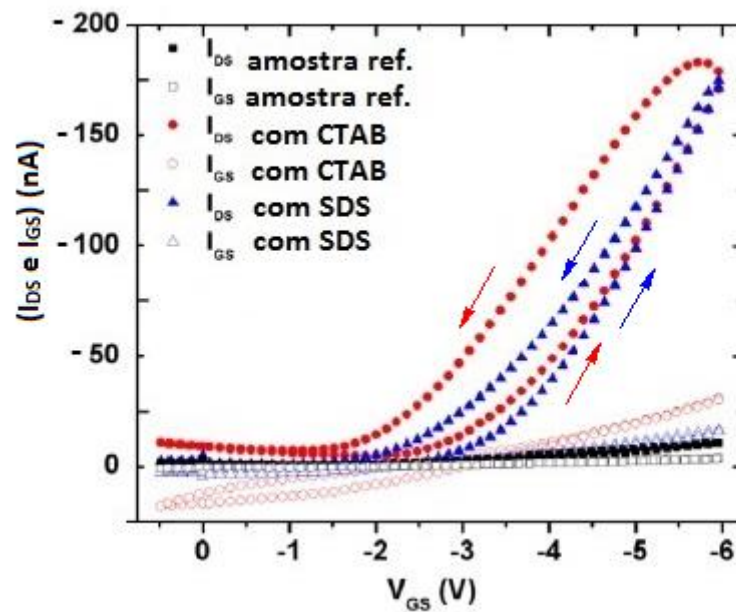


Figura 17: Medidas de transferência para os transistores tratados com surfactante (curvas azul e vermelha) e para o transistor sem tratamento (curva preta). Essas medidas foram realizadas com a tensão entre fonte e dreno fixa ($V_{DS} = -5$ V).

Dado que a amostra com CTAB apresenta maior histerese do que a amostra com SDS, passamos a considerar mais um possível fator contribuinte para esse efeito. O CTAB é um surfactante de natureza catiônica que passiva as armadilhas negativamente carregadas da superfície do PVA-DA. Entretanto, se esse material não estiver passivando todos os defeitos da interface, as armadilhas restantes atuarão no processo de armadilhamento/desarmadilhamento dos portadores positivos de CuPc.

Sendo esse processo também reportado por contribuir com a histerese em OFETs [94]. Uma maneira de averiguar essa hipótese seria aumentar a concentração do surfactante CTAB na solução, para aumentar o número de moléculas que preenchem as armadilhas negativamente carregadas no PVA-DA. Entretanto, quando testamos aumentar a concentração do CTAB de $0,36 \text{ mg mL}^{-1}$ para $0,70 \text{ mg mL}^{-1}$ observamos aumento da histerese (resultado não mostrado aqui). Esse efeito pode ser conseqüente da adição de íons N^+ na interface. A presença de íons no semiconductor pode melhorar a injeção de cargas, enquanto que íons móveis no dielétrico podem ser responsáveis pelo efeito da histerese [90].

A razão I_{on}/I_{off} dos transistores foi determinada diretamente das curvas de transferência. Ambas as correntes foram medidas para $V_{DS} = -5 \text{ V}$. Para a amostra sem tratamento o valor encontrado da razão I_{on}/I_{off} foi de $33,1 \pm 1,1$, e para a amostra tratada com o surfactante CTAB foi de $45,2 \pm 0,8$. Um aumento mais significativo ainda desse parâmetro ocorreu para a amostra tratada com o surfactante SDS, cuja razão I_{on}/I_{off} foi de $1034 \pm 2,9$. Conforme podemos notar na figura 17, as amostras com surfactante apresentam a mesma ordem de grandeza de I_{on} , o que indica que a amostra com SDS possui I_{off} muito menor do que a amostra com CTAB. Esse resultado pode estar indicando dopagem da CuPc pelos íons N^+ do surfactante CTAB, o que ocasionou aumento tanto de I_{on} como de I_{off} no transistor tratado com esse material. Íons N^+ que, possivelmente, aumentaram a corrente podem ser ao mesmo tempo responsáveis pela histerese vista na figura 17, conforme mencionamos anteriormente. Na tabela 1 (página 48) são apresentados os valores da razão I_{on}/I_{off} , assim como todos os dados da caracterização elétrica dos transistores.

Fazendo o ajuste linear das curvas de transferência foi obtida a tensão limiar de cada transistor. Para esse cálculo foram utilizados dois procedimentos diferentes, que forneceram o mesmo resultado final: a extrapolação da reta do ajuste linear até o eixo horizontal (ver figura 18) e a utilização da equação (5), que é a razão entre os coeficientes da reta. A tensão limiar encontrada para a amostra referência foi de $(-1,43 \pm 0,025) \text{ V}$. Já para a amostra tratada com CTAB e para a amostra tratada com SDS o valor da tensão limiar foi de $(-1,86 \pm 0,21) \text{ V}$ e $(-2,40 \pm 0,40) \text{ V}$, respectivamente. A diferença entre os valores de V_L pode estar associada à formação de dipolos na

interface PVA-DA/CuPc. A deposição dos surfactantes sobre o PVA-DA pode ter criado dipolos na superfície do filme que geram um campo elétrico na interface. Esse campo elétrico adicional pode ser responsável pelo deslocamento da V_L .

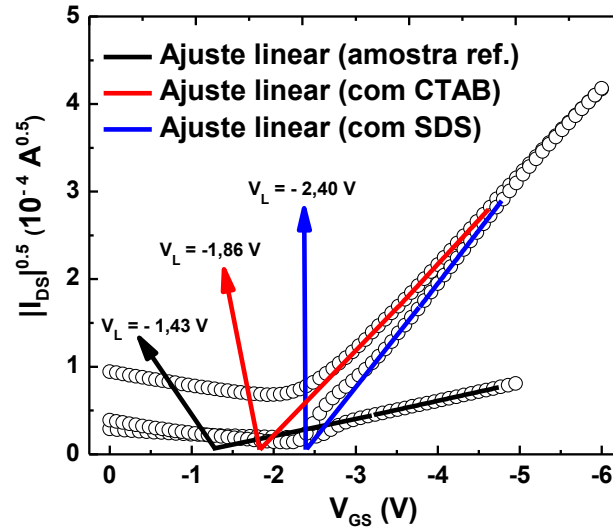


Figura 18: Linearização das curvas de transferência ($|I_{DS}|^{0.5}$ versus V_{GS}) dos três transistores. As retas preta, vermelha e azul correspondem ao ajuste linear dos transistores Al/PVA-DA/CuPc/Au, Al/PVA-DA/CTAB/CuPc/Au e Al/PVA-DA/SDS/CuPc/Au, respectivamente.

O método da linearização também nos permitiu calcular a mobilidade de efeito de campo dos dispositivos. A mobilidade foi calculada no regime de saturação pelo uso da equação (6). O valor encontrado para a amostra sem tratamento foi de $(2,0 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Já para a amostra com CTAB e para a amostra com SDS os valores encontrados foram de $(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $(4,6 \pm 0,7) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. O aumento da mobilidade pode ser atribuído a passivação das armadilhas de cargas na interface PVA-DA/CuPc, pela adição dos surfactantes CTAB e SDS. Isso sugere que o tratamento no dielétrico não só aumentou a densidade de portadores móveis no canal como também favoreceu o transporte dessas cargas ao longo dele.

Os valores de mobilidade encontrados para as amostras tratadas são relativamente altos, se compararmos à outros reportados na literatura (ver tabela 2,

pág. 55). Na grande maioria dos trabalhos publicados sobre transistores de MPcs utiliza-se SiO₂ para confecção da camada dielétrica. O uso de material inorgânico como dielétrico faz com que o dispositivo opere em tensões mais altas, podendo apresentar mobilidade de efeito de campo maior que os transistores orgânicos. Diferente disso, os dispositivos desenvolvidos nesta tese foram feitos com dielétrico orgânico e apresentaram mobilidade superior àquela dos melhores FETs reportados na literatura.

O ajuste linear da curva de transferência é um método freqüentemente utilizado na caracterização de transistores, pois o mesmo nos permite calcular parâmetros importantes, tais como tensão limiar e mobilidade de efeito de campo. Entretanto, os valores de mobilidade obtidos através desse método podem apresentar variação no resultado para um único dispositivo, dependendo da região de V_{GS} escolhida para ajuste da reta aos dados experimentais. Fatores tais como a densidade de portadores de carga no canal [95], comprimento de canal do transistor (curto ou longo) [96] e resistência de contato [97] causam a dependência da mobilidade com a tensão V_{GS} . Em vista disso, é de fundamental importância analisar a mobilidade em todo intervalo de tensão V_{GS} utilizada na realização das medidas.

Conforme mencionado no capítulo 1, as expressões (2) e (3) descrevem a corrente entre fonte e dreno e a transcondutância no regime de saturação, respectivamente. A relação entre essas expressões nos fornece a dependência da mobilidade de efeito de campo com a tensão de operação V_{GS} , dada por:

$$\mu = \left[\frac{d(I_{DS})^{1/2}}{dV_{GS}} \right]^2 \frac{2L}{WC_i} , \quad (11)$$

sendo L o comprimento do canal, W a largura do canal e C_i a capacitância por unidade de área da camada dielétrica. Utilizando a equação (11) foi analisada a dependência $\mu(V_{GS} - V_L)$, que é apresentada na figura 19. É importante salientar aqui que essa análise é feita para $(V_{GS} - V_L)$, ou seja, para tensões em que o canal condutor já está formado.

Fazendo um estudo qualitativo das curvas da figura 19 vemos que a mobilidade começa a aumentar com $(V_{GS} - V_L)$. Para valores muito baixos de V_{GS} o transporte de

portadores no canal ocorre entre as armadilhas da interface, que passam a ser parcialmente preenchidas com o aumento de V_{GS} . A partir de um determinado valor de tensão V_{GS} (acima da tensão limiar) os portadores induzidos passam a se mover livremente, e o transporte passa a ocorrer entre os estados localizados [15]. Isso resulta num aumento abrupto da mobilidade dos portadores, cujo comportamento é visto na figura 19.

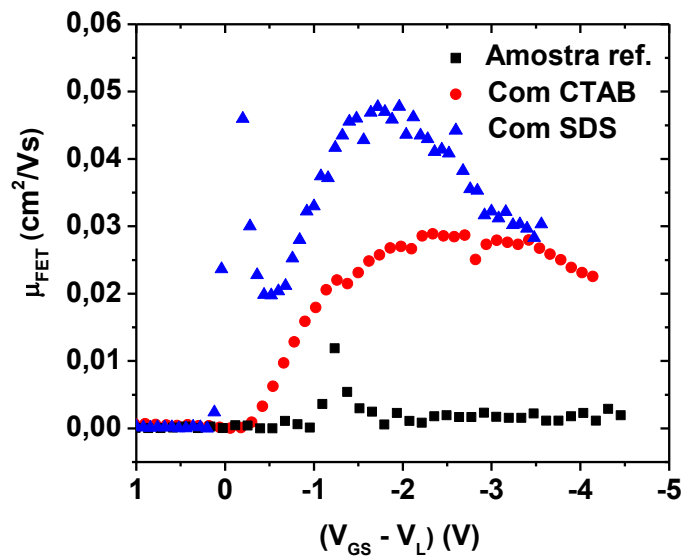


Figura 19: Dependência da mobilidade com a tensão efetiva de operação do transistor, $(V_{GS} - V_L)$. As curvas azul, vermelha e preta correspondem a medida da amostra com SDS, com CTAB e sem surfactante, respectivamente.

Para os transistores tratados com os surfactantes CTAB e SDS a mobilidade começa aumentar em tensões relativamente baixas, já para a amostra referência isso se dá a partir de ~ -1 V. Isso sugere que nas amostras tratadas os primeiros portadores que são induzidos por pequenas tensões na porta são portadores de carga móveis, e se deslocam facilmente entre os estados localizados. Já para a amostra referência, os primeiros portadores induzidos no canal sofrem interferência das armadilhas de cargas da interface ao se deslocarem da fonte para o dreno. Por isso a amostra sem tratamento requer mais portadores induzidos na interface para apresentar aumento na mobilidade, o que exige maiores valores de tensões.

O ponto máximo da mobilidade em cada uma das curvas corresponde, aproximadamente, ao mesmo valor encontrado pelo método de linearização, o que nos oferece mais confiabilidade ao cálculo realizado. O valor máximo da μ_{FET} para a amostra referência ocorre em $\sim -1,24$ V, e para as amostras tratadas com CTAB e SDS em $\sim -2,56$ V e $\sim -1,71$ V, respectivamente. Observa-se que para as três amostras a mobilidade começa decrescer ao poucos após atingir o ponto máximo na curva. Esse declínio pode estar indicando a limitação do modelo utilizado, pois o mesmo inicia em tensões acima das quais a mobilidade no canal é máxima.

Outro parâmetro importante na caracterização elétrica dos transistores é a análise da mobilidade no gargalo do canal, que ocorre adjacente à interface. Como o gargalo limita o transporte de cargas no transistor, as alterações na interface PVA-DA/CuPc serão bem evidentes nessa região. Além disso, essa análise fornece mais informações a respeito da propriedade de transporte ao longo da direção z. A dependência da mobilidade com a espessura do gargalo foi traçada a partir da expressão (7), e é apresentada na figura 20. É importante salientar aqui que esse estudo não apresenta a variação de μ_{FET} com a distância vertical a partir da interface, mas sim o valor médio de μ_{FET} para uma determinada espessura do gargalo do canal. A análise foi realizada até $l_0 = 30$ nm porque esse valor corresponde a espessura da camada semicondutora de CuPc. Acima desse valor a aplicação do modelo não faz sentido físico.

Conforme mostra a figura 20, a mobilidade começa aumentar com a espessura do gargalo. Esse resultado está em acordo qualitativo com a idéia proposta por Sworakowski [86, 87], em que a mobilidade aumenta com a distância vertical a partir da interface isolante/semicondutor (equação (10)). Com a redução da tensão V_{GS} , o gargalo do canal passa a ser mais espesso, e os portadores de carga podem evitar as armadilhas da interface se deslocando através de camadas da CuPc distantes da interface. Esse efeito causa o aumento da mobilidade observado na figura 20.

Para as amostras com surfactante a mobilidade aumenta a partir de valores muito pequenos de l_0 , já o mesmo não é observado para a amostra referência, onde o aumento se dá a partir de $l_0 \approx 6$ nm. Esse resultado sugere que a passivação das

armadilhas de carga da superfície do PVA-DA pelos surfactantes facilitou o deslocamento dos portadores desde as primeiras monocamadas de CuPc. O mesmo não aconteceu para a amostra sem tratamento, na qual há armadilhas nas primeiras monocamadas do semiconductor que interferem no deslocamento dos portadores ao longo do canal. Isso está de acordo com o modelo de Sworakowski [87], que propõe o aumento da mobilidade à medida que diminui a profundidade das armadilhas da interface. Esse resultado está consistente com a relativa redução do *lump* nas curvas de saída da figura 16.

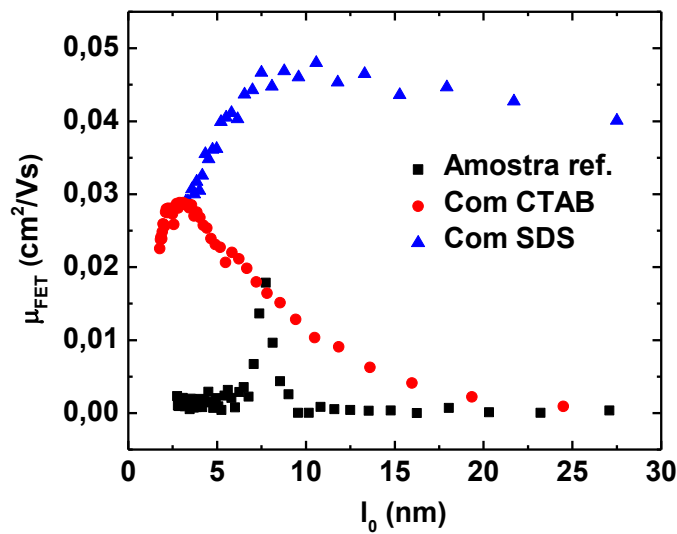


Figura 20: Mobilidade de efeito de campo em função da espessura mínima do canal efetivo, gargalo (l_0).

Observa-se que a mobilidade começa a decrescer com l_0 após atingir um valor máximo em cada curva. Esse comportamento é parcialmente devido ao fato de que a camada de acumulação de portadores de carga preencheu completamente a camada semicondutora CuPc (30 nm) na região do gargalo. Quando isso ocorre chegamos ao limite da aplicação deste modelo. Antes do declive das curvas a mobilidade tem a tendência exponencial descrita pela equação (10). No sentido de atrelar esse comportamento com a espessura do gargalo, vamos considerar o valor médio da mobilidade em l_0 , dado por [86]:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} \mu(z) dz , \quad (12)$$

substituindo a expressão (10) na expressão (12) vem que:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \right] dz , \quad (13)$$

integrando a equação (13) de 0 à l_0 encontramos a expressão da variação da mobilidade média dos portadores com a espessura do gargalo do canal, dada por:

$$\bar{\mu} = \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\lambda}{l_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{l_0}{\lambda}\right) \right] \right\} , \quad (14)$$

sendo μ_0 a mobilidade em todo o volume do filme semiconductor e λ uma constante de ordem de dimensão molecular [86, 87].

Os resultados obtidos mostram que a mobilidade dos transistores tratados com surfactante é significativamente maior do que para a amostra sem tratamento. Isso nos leva a propor uma interpretação do que ocorre na interface PVA-DA/CuPc, no gargalo do canal condutor. As cargas estáticas na interface podem produzir vales e buracos de energia potencial que limitam o transporte dos portadores entre os eletrodos fonte e dreno. Conseqüentemente, a mobilidade dos transistores é proporcional à taxa com que os portadores de carga são termicamente excitados sobre as barreiras de energia eletrostática, criadas pela interação entre as cargas estáticas e os portadores do canal.

Essa interpretação nos leva a assumir que a mobilidade dos portadores segue o modelo MTR (do inglês, *Multiple Trapping and Release*), e pode ser escrita pela expressão de proporcionalidade:

$$\mu_{FET} \propto n \exp\left(-\frac{\bar{U}}{kT}\right) , \quad (15)$$

sendo n a densidade de portadores de carga induzida pela tensão na porta, \bar{U} a altura média da barreira de potencial, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Para pequenas tensões na porta a altura da barreira \bar{U} é pequena, e a maioria das cargas induzidas por V_{GS} são armadilhadas na interface. O lançamento dessas cargas para fora das armadilhas é seguido de um processo termicamente ativado [15]. Na medida em que V_{GS} passa a aumentar, mais armadilhas serão preenchidas, o que resulta no aumento da fração de densidade de portadores livres (n) e, conseqüentemente, no aumento da μ_{FET} . Para maiores valores de V_{GS} surgirá um estreitamento da espessura da camada de acumulação de cargas próximo ao eletrodo fonte, resultante da diferença de potencial entre os eletrodos da porta e da fonte. Como conseqüência, os portadores são forçados a se deslocarem muito próximos à vizinhança da interface PVA-DA/CuPc, na região onde as cargas estáticas estão localizadas. Devido esse estreitamento a altura da barreira de potencial \bar{U} passa a ser maior, e tende a bloquear a corrente entre os eletrodos fonte e dreno.

Isso explica porque a mobilidade começa aumentar para diferentes valores de I_0 na figura 20. Na amostra sem tratamento a altura da barreira de potencial é grande para pequenos valores de I_0 , o que dificulta o transporte de cargas nessa região. Já no caso das amostras tratadas, os surfactantes CTAB e SDS neutralizam parte das cargas estáticas na superfície do dielétrico, diminuindo a altura da barreira de potencial de parte das armadilhas na interface. Isso facilita o transporte de portadores no canal desde as pequenas espessuras de I_0 , e explica o alto valor da mobilidade desses dispositivos.

Do ponto de vista da aplicação tecnológica um fator importante no funcionamento do transistor é a magnitude da transcondutância. A figura 21 mostra que as amostras tratadas com CTAB e SDS apresentam a transcondutância significativamente maior do que a amostra referência. A transcondutância para a amostra referência é $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-9}$ S, enquanto que para a amostra com CTAB e para a amostra com SDS é $(7,6 \pm 0,3) \times 10^{-8}$ S e $(8,0 \pm 0,6) \times 10^{-8}$ S, respectivamente. Esses valores foram calculados para $V_{GS} = -6$ V, que foi escolhido arbitrariamente. Esse

resultado sugere que o preenchimento das armadilhas pelos surfactantes nas amostras tratadas aumentou a capacidade de modular I_{DS} dos transistores.

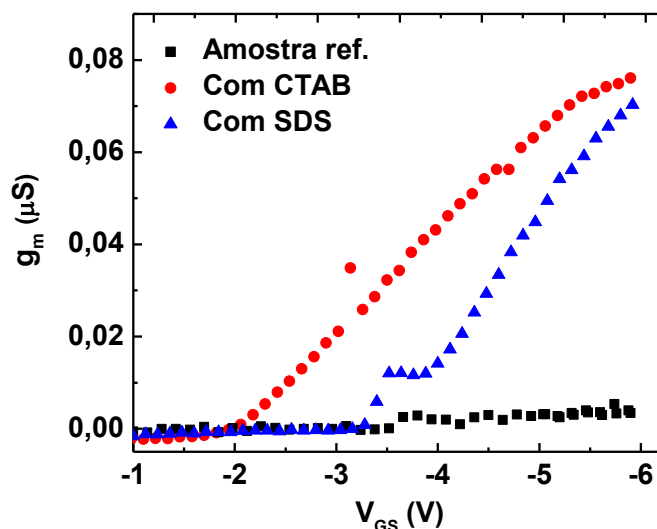


Figura 21: Medidas de transcondutância dos OFETs Al/PVA-DA/CuPc/Au (curva preta), Al/PVA-DA/CTAB/CuPc/Au (curva vermelha) e Al/PVA-DA/SDS/CuPc/Au (curva azul).

Visto que o tratamento no PVA-DA melhorou significativamente o funcionamento dos transistores, os resultados obtidos nos induzem a pensar que os surfactantes estariam modificando a estrutura morfológica da interface PVA-DA/CuPc. Com o propósito de verificar essa hipótese foram realizadas medidas de raio-X em amostras com as estruturas Al/PVA-DA/CuPc (amostra referência), Al/PVA-DA/CTAB/CuPc e Al/PVA-DA/SDS/CuPc. Essas amostras foram construídas depositando-se seqüencialmente os materiais sobre substrato de vidro. Os parâmetros utilizados para deposição das camadas foram os mesmos utilizados na construção dos transistores, descritos na seção 3.3.2 desta tese. Nessas amostras não foi utilizado ouro porque, caso estivesse ocorrendo uma mudança estrutural na interface PVA-DA/CuPc, este material não teria participação nesse processo. As medidas de raio-X são apresentadas na figura 22, onde as curvas pretas de ambos gráficos referem-se à amostra referência.

Pode-se especular que o surfactante estaria modificando a orientação das moléculas de CuPc (durante a evaporação do filme semiconductor) numa direção favorável ao transporte dos portadores. No entanto, os resultados não mostram isso. Comparando os difratogramas da figura 22 (a) e figura 22 (b) com o difratograma da amostra referência, não vemos nenhum indicativo de alteração estrutural na interface quando os surfactantes CTAB e SDS foram adicionados.

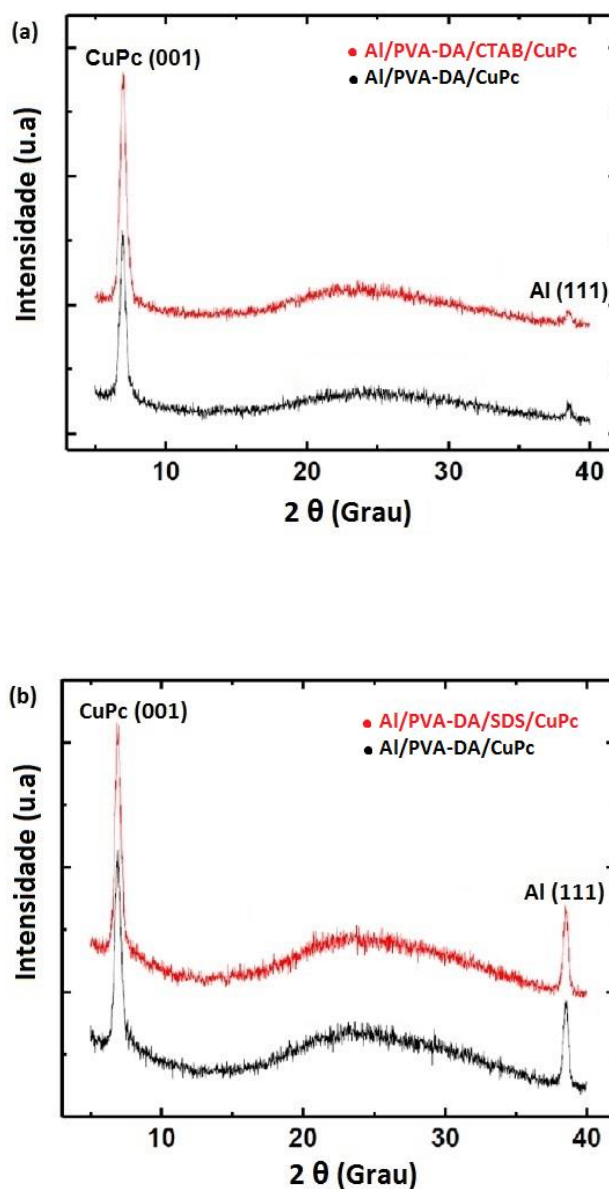


Figura 22: Difratogramas para as amostras com a estrutura: (a) Al/PVA-DA/CTAB/CuPc e Al/PVA-DA/CuPc e (b) Al/PVA-DA/SDS/CuPc e Al/PVA-DA/CuPc.

O pico que ocorre em aproximadamente $38,44^\circ$ é o pico de difração do Al na direção $\langle 111 \rangle$, que foi utilizado como referência [98]. A banda larga que aparece em torno de 23° é referente o substrato de vidro, sendo este sinal característico de materiais amorfos. E, por fim, o pico que ocorre em aproximadamente $6,92^\circ$ corresponde a difração da CuPc [99] na direção $\langle 001 \rangle$. Esse sinal indica que o filme semicondutor está orientado da direção π - π de sobreposição orbital [32]. Como as medidas de raio-X indicam que não há modificação estrutural na interface PVA-DA/CuPc pelos surfactantes, podemos atribuir o aumento da mobilidade dos transistores a um efeito puramente elétrico.

Os dados obtidos da caracterização elétrica dos transistores estão listados na tabela 1. A capacitância do dielétrico teve um aumento considerável com a adição dos surfactantes na amostra. Valores relativamente altos de capacitância é um fator fundamental para a aplicação tecnológica dos OFETs, pois permitem que o dispositivo opere em tensões baixas, conforme detalhamos do item 2.3 (página 19).

Tabela 1: Caracterização elétrica dos transistores tratados com os surfactantes CTAB e SDS e do transistor sem tratamento na camada dielétrica.

Amostra	V_L (V)	μ (cm^2/Vs)	C_i (nF/cm^2)	I_{on}/I_{off}	g_m (S)
Referência	$-1,43 \pm 0,025$	$(2,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$27,50 \pm 0,71$	$33,1 \pm 1,1$	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-9}$
Com CTAB	$-1,86 \pm 0,21$	$(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$36,50 \pm 0,11$	$45,2 \pm 0,8$	$(7,6 \pm 0,3) \times 10^{-8}$
Com SDS	$-2,40 \pm 0,40$	$(4,6 \pm 0,7) \times 10^{-2}$	$32,50 \pm 0,30$	$1034 \pm 2,9$	$(8,0 \pm 0,6) \times 10^{-8}$

Podemos observar que os melhores resultados ocorrem para amostras tratadas com o surfactante SDS, para as quais foram obtidos os maiores valores de mobilidade, transcondutância e razão I_{on}/I_{off} . Esses resultados nos levam a considerar dois fatores: a quantidade de armadilhas de cargas na superfície do dielétrico e as armadilhas de cargas presentes no filme semicondutor.

Se a superfície do filme de PVA-DA tem maior número de armadilhas positivamente carregadas do que armadilhas negativamente carregadas, o surfactante SDS estaria preenchendo mais armadilhas do que o CTAB. Isso porque o SDS é um surfactante de natureza aniônica (possui a parte hidrofílica negativamente carregada)

e, devido a essa característica, estaria passivando as armadilhas positivamente carregadas, consideradas em maior quantidade na superfície do dielétrico. Por outro lado, se na superfície do PVA-DA tiver igual quantidade de armadilhas positivamente carregadas e armadilhas negativamente carregadas, o surfactante SDS seria mais eficiente na passivação desses defeitos do que o CTAB.

Outro ponto a ser considerado é a existência de armadilhas de cargas na camada semicondutora. As ftalocianinas metálicas também possuem irregularidades estruturais, decorrentes de sua natureza polimérica, que causam armadilhas de cargas no interior do filme [33]. Diferentes materiais utilizados para passivação dessas armadilhas causariam diferentes resultados. Assim, o surfactante SDS estaria resultando numa melhor passivação de defeitos de cargas no filme semicondutor do que o surfactante CTAB.

Podemos, ainda, considerar a hipótese de que o SDS passivou as armadilhas positivas com a parte hidrofílica da molécula, e as armadilhas negativas com o Na^+ disperso em água. Já o mesmo possivelmente não ocorreu no tratamento realizado com o CTAB, pois o íon Br^- provavelmente evaporou depois de ser disperso na solução. Assim, o CTAB estaria contribuindo apenas na passivação das armadilhas negativas pela parte hidrofílica da molécula.

Com o objetivo de testar outro material no tratamento do dielétrico de transistores de CuPc foram construídos novos dispositivos, nos quais foi depositada a blenda polimérica PEDOT:PSS na superfície do PVA-DA. Para confecção dessas amostras foram utilizados os mesmos materiais, parâmetros e método de deposição que para confecção das amostras utilizadas no estudo com os surfactantes. A única diferença é o uso do PEDOT:PSS para o tratamento da camada dielétrica PVA-DA. Toda caracterização elétrica realizada nas amostras tratadas com os surfactantes também foi feita para as amostras tratadas com PEDOT:PSS.

As curvas de saídas para os transistores Al/PVA-DA/CuPc/Au e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au são mostradas na figura 23 (a) e (b), respectivamente. Duas características das curvas que indicam o funcionamento dos dispositivos são a saturação e a modulação da corrente I_{DS} para diferentes valores de tensão V_{GS} . As

curvas são semelhantes, exceto na magnitude da corrente I_{DS} . A amostra tratada com PEDOT:PSS (fig. 23 (b)) apresenta I_{DS} mais de uma ordem de magnitude maior do que a amostra sem tratamento. Esse aumento indica uma melhoria no funcionamento do transistor, e pode ser atribuído à adição da camada de PEDOT:PSS no dispositivo.

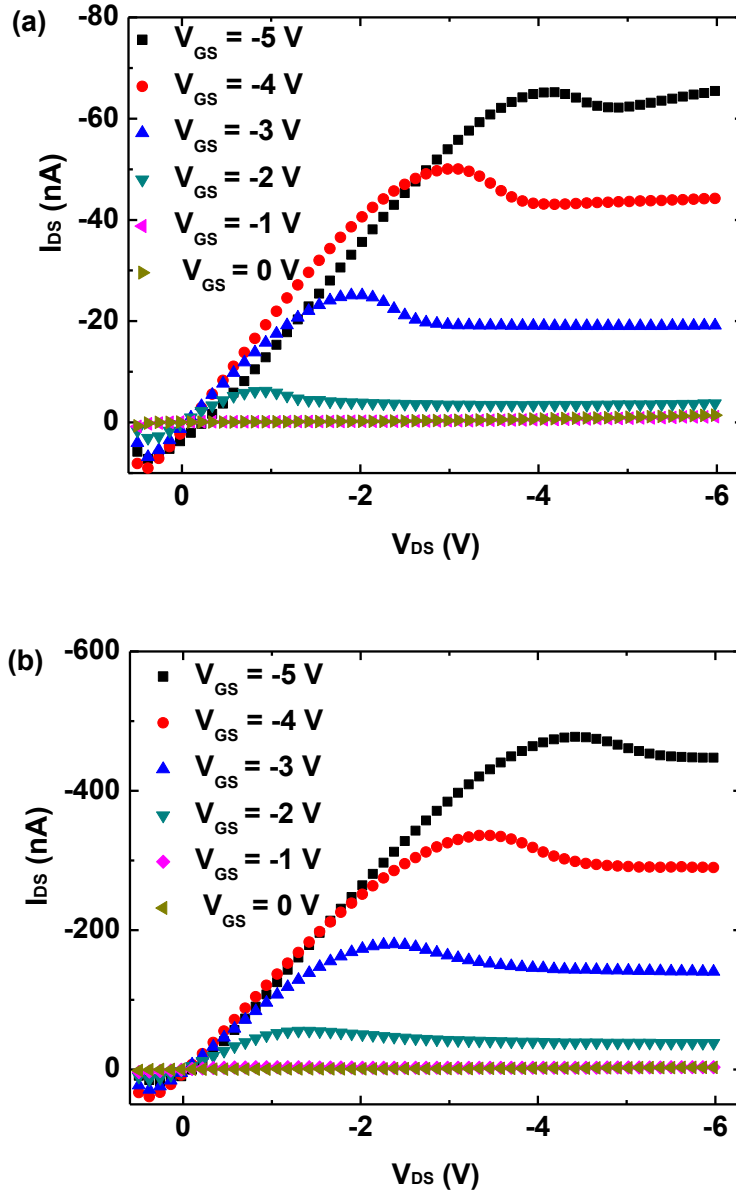


Figura 23: Curvas de saída para os transistores (a) Al/PVA-DA/CuPc/Au e (b) Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au.

A cadeia polimérica PVA-DA possui grupos hidroxila (OH) da sua composição química que podem interagir fortemente com a umidade atmosférica e com íons móveis, formando armadilhas de cargas na superfície do filme dielétrico [51]. Quando o PVA-DA é utilizado como camada dielétrica em OFETs, essas armadilhas atuam na interface PVA-DA/semicondutor onde ocorre a formação do canal. A deposição do PEDOT:PSS sobre o PVA-DA pressupõe que este material preencheu essas armadilhas, ocasionando a melhoria no funcionamento do transistor que pode ser notada no aumento de I_{DS} nas curvas de saída.

No gráfico da amostra sem PEDOT:PSS (fig. 23 (a)) é observada uma característica indesejada para pequenos valores de V_{DS} . As curvas para diferentes valores da tensão V_{GS} não se cruzam todas do mesmo ponto, havendo um deslocamento para direita da curva preta, referente à medida feita para $V_{GS} = -5$ V. Isso ocorre quando uma corrente positiva foi medida, sendo que esta corrente aumenta para maiores valores de tensão na porta. Esta corrente é chamada de corrente de dreno deslocada, e é causada pela corrente de fuga (I_{GS}) através do dielétrico [71]. Como esse comportamento não é visto na amostra tratada (fig. 23 (b)), consideramos que o PEDOT:PSS melhorou as propriedades de isolamento do transistor.

A figura 23 mostra que nas curvas ocorre um *lump* próximo a tensão de “*pinch off*”. Conforme já discutido anteriormente, as curvas de saída com essa característica são descritas pela expressão (10) da idéia proposta por Sworakowski [86, 87]. Considerando que essa característica da curva está ligada à variação da estrutura do semicondutor, podemos associar a relativa redução do *lump* da curva de saída da amostra tratada (fig. 23 (b)) à redução da variação da mobilidade na interface nesse transistor. Esse resultado sugere que a deposição do PEDOT:PSS tornou a interface PVA-DA/CuPc morfologicamente mais homogênea.

O aumento significativo de I_{DS} depois da adição de PEDOT:PSS no transistor também é notado na medida de transferência, conforme mostra a figura 24. Porém, é observada uma pequena histerese na curva da amostra com PEDOT:PSS. Conforme já mencionado anteriormente, a histerese em OFETs pode ter diferentes atribuições [90, 91, 92], sendo uma delas os grupos capazes de gerar polarização lenta no dispositivo

[93]. Considerando que o PEDOT:PSS é uma extensão da camada isolante, as cargas que a CuPc injeta nessa camada interferem no campo elétrico da interface formando dipolos nessa região. Esses dipolos tornam a polarização do dielétrico mais lenta, contribuindo no efeito da histerese.

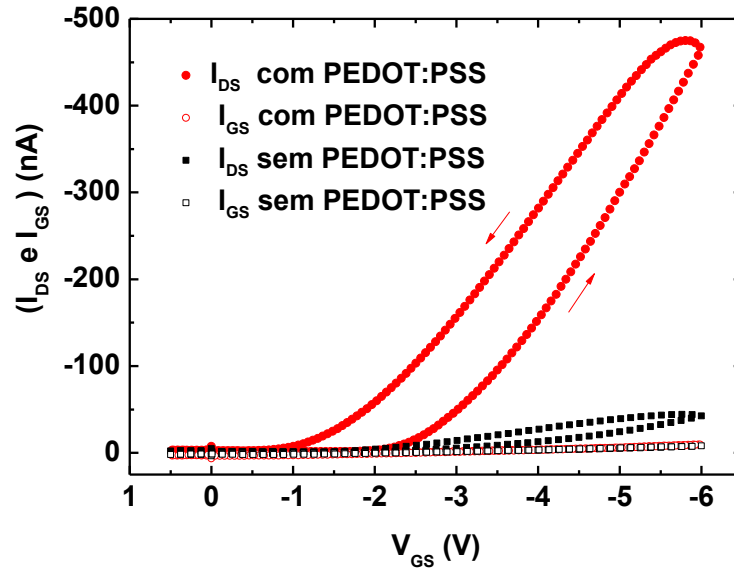


Figura 24: Medida de transferência para os transistores Al/PVA-DA/CuPc/Au (curva preta) e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au (curva vermelha). Essa medida foi realizada com $V_{DS} = -5$ V.

Outro fator que pode gerar grupos de polarização lenta é a absorção de água pela amostra. No caso da amostra tratada a absorção pode ter a contribuição tanto do PVA como do PEDOT:PSS, devido a propriedade de hidrofiliabilidade desses materiais. Isso pode explicar porque a amostra tratada tem histerese maior do que a amostra referência. Camadas finas de filmes de PEDOT:PSS com espessura de aproximadamente 100 nm absorvem quase que instantaneamente água do ambiente [61]. Como a espessura de PEDOT:PSS utilizada aqui é 30 nm, acredita-se que o filme absorveu moléculas de água do ambiente durante a fabricação da amostra. A histerese é uma característica indesejada das curvas de transferência. Ela interfere no cálculo da tensão limiar do transistor, de modo que o valor encontrado deve ser visto como uma estimativa.

A razão I_{on}/I_{off} dos transistores foi obtida diretamente das curvas de transferência. O valor calculado para a amostra com PEDOT:PSS foi de $(280 \pm 0,019)$, e para a amostra referência foi de $(56 \pm 0,92)$. No gráfico de transferência é explícito que I_{on} é significativamente maior para a amostra com PEDOT:PSS do que para a amostra referência. Como consequência, os valores da razão I_{on}/I_{off} encontrados indicam que I_{off} do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au não é muito maior do que I_{off} do transistor Al/PVA-DA/CuPc/Au. Esse resultado é interessante porque demonstra que a camada de PEDOT:PSS pode ser considerada parte do dielétrico do transistor, e não simplesmente um resistor em paralelo com o canal condutor. Os valores da razão I_{on}/I_{off} são apresentados na tabela 3 (pag. 59), juntamente com todos os dados obtidos da caracterização elétrica dos transistores.

A tensão limiar dos dispositivos foi obtida a partir da linearização da curva de transferência. Para tanto, dois procedimentos que forneceram o mesmo valor de V_L foram utilizados: a extrapolação da reta até o eixo horizontal (ver figura 25) e a equação (5). A tensão limiar encontrada para a amostra referência foi de $(-1,08 \pm 0,34)$ V, enquanto que para a amostra tratada com PEDOT:PSS foi de $(-1,80 \pm 0,11)$ V. A diferença entre esses valores pode estar associada à formação de dipolos na interface PEDOT:PSS/CuPc, sendo esse mesmo efeito também responsável por contribuir com a histerese da curva de transferência, conforme discutido anteriormente. Peisert *et al* [100] investigaram a interface PEDOT:PSS/CuPc por espectroscopia de foto emissão ultravioleta e reportaram a formação de dipolo de -0,8 eV na interface. Embora o PEDOT:PSS utilizado nesta tese seja diferente do qual Peisert *et al* [100] investigaram (por ser envelhecido 11 anos e apresentar baixa condutividade ($\sim 0,07 \text{ Scm}^{-1}$)), a formação de dipolo pode ser qualitativamente similar, e seria responsável por alterar o valor de V_L do transistor tratado.

Através do ajuste linear também foi calculada a mobilidade de efeito de campo no regime de saturação, pelo uso da equação (6). A mobilidade aumentou de $(8,7 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para $(1,6 \pm 0,3) \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ como consequência da adição de PEDOT:PSS no transistor. Dois fatores podem estar associados a esse efeito. Visto que a condutividade elétrica da blenda polimérica ($\sim 0,07 \text{ Scm}^{-1}$) é maior do que da

ftalocianina ($\sim 1 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$), a deposição do PEDOT:PSS na interface aumentou a condutividade dos portadores de carga no canal.

Outro fator seria a passivação dos defeitos estruturais na interface PVA-DA/CuPc. O preenchimento das armadilhas da superfície do dielétrico pelo PEDOT:PSS estaria facilitando o transporte de cargas da fonte para o dreno, o que também aumentaria a mobilidade do dispositivo tratado.

O valor da mobilidade encontrado para a amostra com PEDOT:PSS é alto se comparado à outros reportados na literatura. Para efeito de comparação na tabela 2 são apresentados os maiores valores de mobilidade de FETs com ftalocianina já publicados. Observa-se que o maior valor foi obtido neste trabalho, onde a camada isolante do transistor é composta de material orgânico tratado com PEDOT:PSS. Esse resultado mostra que é possível obter mobilidades relativamente altas para transistores orgânicos por meio de estratégias simples de aprimorar o funcionamento desses dispositivos.

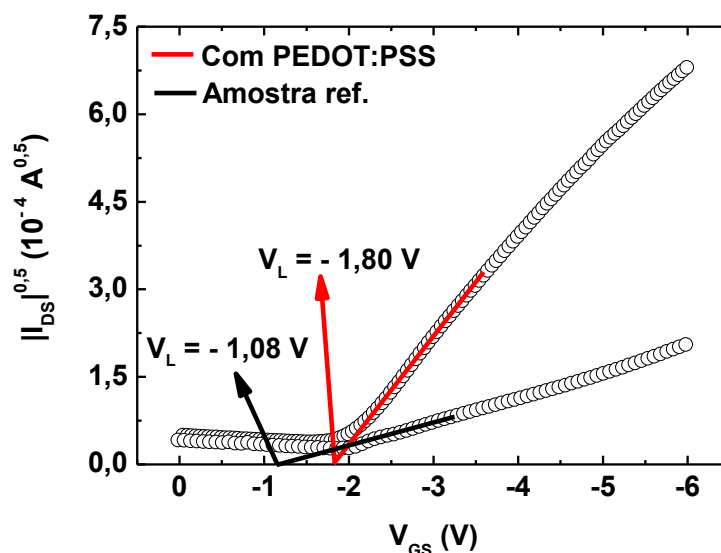


Figura 25: Ajuste linear das curvas de transferência dos transistores Al/PVA-DA/CuPc/Au (reta preta) e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc/Au (reta vermelha).

Tabela 2: Mobilidade de efeito de campo para transistores baseados em CuPc com diferentes camadas dielétricas.

Dielétrico	Semicondutor	Mobilidade (cm^2/Vs)	Referência
PVA-DA	CuPc	$1,6 \times 10^{-1}$	Este trabalho
PVA-DA	CuPc	$4,6 \times 10^{-2}$	Este trabalho
PMMA	CuPc	$2,0 \times 10^{-5}$	[101]
Poliimida	CuPc	$1,5 \times 10^{-2}$	[102]
Nylon 6	CuPc	$7,0 \times 10^{-3}$	[103]
SiO_2	CuPc	$2,0 \times 10^{-2}$	[11]
SiO_2	CuPc	$1,2 \times 10^{-4}$	[104]
SiO_2	CuPc	$1,7 \times 10^{-2}$	[34]
$\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$	CuPc	$1,5 \times 10^{-2}$	[105]

Para tornar a caracterização elétrica mais completa analisamos a dependência da mobilidade com a tensão de operação V_{GS} do transistor. Essa análise foi feita a partir da expressão (11), e pode ser vista na figura 26 abaixo. É importante enfatizar que essa análise é feita para a tensão efetiva de operação do transistor, para a qual o canal condutor já está formado, ou seja, $(V_{GS} - V_L)$.

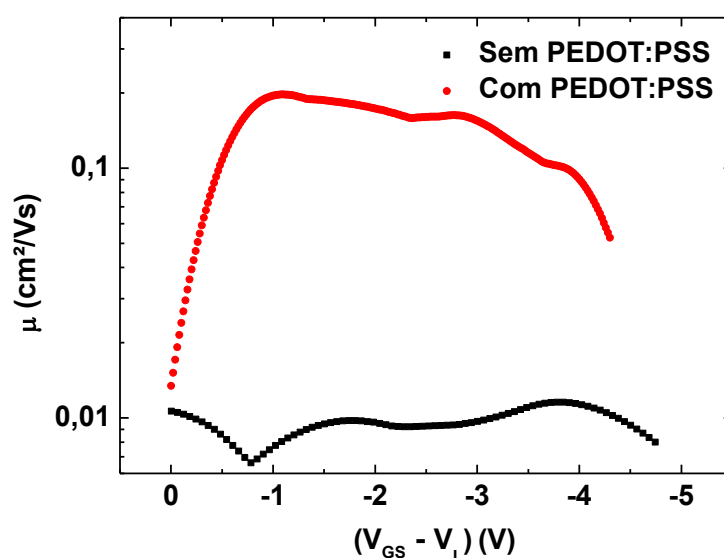


Figura 26: Gráfico da dependência da mobilidade de efeito de campo com a tensão efetiva de operação nos transistores, $(V_{GS} - V_L)$.

A mobilidade do transistor com PEDOT:PSS passa aumentar para valores muito pequenos de $V_{GS} - V_{LI}$, já para a amostra sem tratamento o aumento inicia em $\sim -0,8$ V. Isso sugere que na amostra tratada os poucos portadores induzidos na interface PVA-DA/CuPc, por pequenas tensões na porta, serão cargas móveis no semicondutor quando uma tensão for aplicada entre fonte e dreno. Já na amostra sem tratamento as primeiras cargas induzidas na interface serão intercaladas pelas armadilhas locais, sendo assim, precisa-se de mais cargas induzidas para que tenham portadores móveis no canal, o que exige uma tensão maior no eletrodo da porta.

Analizando as duas curvas da figura 26 vemos que a mobilidade é significativamente maior para a amostra tratada com PEDOT:PSS, em todo intervalo de tensão aplicada. Esse resultado sugere que a passivação das armadilhas pelo PEDOT:PSS melhorou o transporte de cargas para os portadores induzidos na interface para qualquer valor de tensão, inclusive para tensões baixas. Observa-se que após atingir um ponto máximo a mobilidade começa decrescer. A partir desse ponto a análise não é mais válida, pois passa a ser feita para tensões acima das quais o ponto máximo da mobilidade já foi atingido. Esse comportamento indica a limitação do modelo utilizado.

No intuito de aumentar as informações sobre a alteração da interface PVA-DA/CuPc analisamos a dependência da mobilidade com a espessura mínima do canal efetivo, l_0 . Essa análise foi feita a partir da equação (7) e é mostrada na figura 27. Fazendo um estudo qualitativo dessa figura observa-se claramente que há diferença entre o formato das duas curvas. Atribuímos tal efeito a um mecanismo de transferência ou compensação de cargas, decorrente da adição de PEDOT:PSS no transistor. Esse mecanismo ocorre durante a formação do canal efetivo, e não contribui necessariamente para o transporte de cargas.

A mobilidade da amostra com PEDOT:PSS começa aumentar com a espessura de l_0 . Esse comportamento pode ser descrito pela expressão (14) do trabalho desenvolvido por Sworakowski [86, 87], que propõe aumento da mobilidade com a espessura do gargalo do canal, conforme foi detalhado anteriormente. A amostra referência também sugere a tendência exponencial da expressão (14). Porém, esse

comportamento não pode ser compreendido para valores muito pequenos de l_0 , pois nessa região os dados fornecidos são originários de tensões V_{GS} altas, onde as características elétricas do transistor são instáveis.

Desconsiderando o comportamento da mobilidade da amostra sem PEDOT:PSS para pequenos valores de l_0 , observa-se que o aumento da mobilidade de cada curva da figura 27 começa em diferentes valores de l_0 . Esse resultado pode ser explicado assumindo que a mobilidade dos portadores segue o modelo MTR descrito pela expressão (15), conforme detalhado anteriormente. Para altos valores de V_{GS} (ou pequenos valores de l_0) os portadores são forçados a se deslocarem muito próximos à vizinhança da interface PVA-DA/CuPc, sofrendo interferência das armadilhas de carga nessa região. No caso das amostras tratadas, nas quais as armadilhas estão preenchidas pelo PEDOT:PSS, os portadores se deslocam facilmente ao longo do canal, desde as primeiras monocamadas do filme semicondutor. Isso explica porque a mobilidade começa a aumentar para menores valores de l_0 na figura 27.

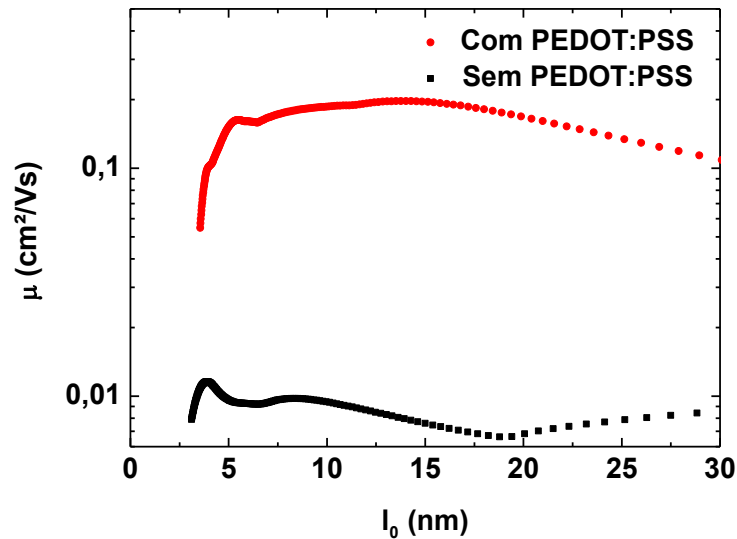


Figura 27: Medida da dependência da mobilidade dos portadores com a espessura mínima do canal condutor, l_0 .

O ponto máximo que a mobilidade atinge para a amostra tratada ocorre em $l_0 \approx 15$ nm, enquanto que para a amostra sem tratamento ocorre em $l_0 \approx 9$ nm

(desconsiderando-se a região para pequenos valores de I_0 da curva preta). A mobilidade passa a diminuir gradativamente após atingir o ponto máximo em cada curva. Esse comportamento provavelmente ocorre porque no ponto máximo de I_0 o gargalo do canal condutor está completamente preenchido. Se de fato isso estiver ocorrendo chegamos ao limite da aplicação deste modelo, cuja análise não é válida onde a espessura do gargalo é maior do que a espessura do canal condutor.

No geral, a mobilidade da amostra tratada com PEDOT:PSS é maior do que da amostra referência, em toda região do gargalo analisada. Isso sugere que o preenchimento das armadilhas pelo PEDOT:PSS tornou mais homogênea a interface PVA-DA/CuPc. Esse resultado também está de acordo com a relativa redução do *lump* da curva de saída para a amostra tratada (fig. 23 (b)).

Outro parâmetro alterado com o tratamento da camada dielétrica foi a transcondutância do dispositivo. Calculada a partir da expressão (3), a transcondutância foi analisada no intervalo da tensão V_{GS} utilizado nas medidas, como mostra a figura 28. A amostra tratada com PEDOT:PSS apresenta transcondutância mais de uma ordem de magnitude maior do que a amostra sem PEDOT:PSS. Escolhendo arbitrariamente o valor de tensão $V_{GS} = -6$ V, encontramos que a transcondutância aumentou de $(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-8}$ S para $(1,8 \pm 0,5) \times 10^{-7}$ S como consequência da adição de PEDOT:PSS no transistor.

Na tabela 3 são apresentados os dados obtidos da caracterização elétrica dos transistores. A transcondutância e a mobilidade aumentaram significativamente com a adição do PEDOT:PSS no transistor, indicando que as propriedades do semicondutor CuPc foram modificadas pelo tratamento da camada dielétrica. A razão I_{on}/I_{off} também aumentou depois da inclusão do PEDOT:PSS, mostrando que o tratamento no dielétrico resulta em melhores propriedades de isolamento do transistor. Observamos que a capacitância C_i do dielétrico ficou praticamente inalterada com a adição de PEDOT:PSS no transistor. Como a blenda polimérica apresenta características semelhantes a de um metal (alta condutividade elétrica), esse resultado está de acordo com a capacitância desprezível do PEDOT:PSS.

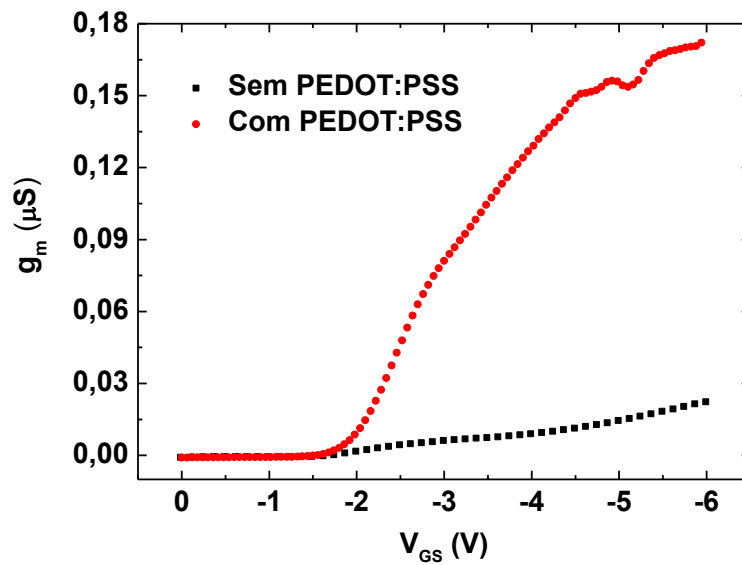


Figura 28: Medidas de transcondutância para a amostra tratada com PEDOT:PSS (curva vermelha) e para a amostra referência (curva preta).

Tabela 3: Caracterização elétrica do transistor com a camada de PEDOT:PSS e do transistor sem PEDOT:PSS.

Amostra	V_L (V)	μ (cm^2/Vs)	C_i (nF/cm^2)	I_{on}/I_{off}	g_m (S)
Referência	$-1,08 \pm 0,34$	$(8,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$18,5 \pm 0,45$	$56 \pm 0,92$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-8}$
Com PEDOT:PSS	$-1,80 \pm 0,11$	$(1,6 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$18,0 \pm 0,62$	$280 \pm 0,019$	$(1,8 \pm 0,5) \times 10^{-7}$

Pode-se especular que o PEDOT:PSS poderia ter uma contribuição adicional na formação do canal condutor. Além de passivar as armadilhas na interface e aumentar a condutividade elétrica no canal, a blenda polimérica poderia estar alterando a orientação das moléculas de CuPc durante a evaporação do filme semiconductor. Se a alteração estivesse ocorrendo na direção favorável ao transporte de cargas, esse efeito também estaria contribuindo com o aumento da mobilidade nos transistores tratados. Para verificar essa hipótese foram confeccionadas novas amostras com as geometrias Al/PVA-DA/CuPc e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc, e realizado difratometria de raio-X (fig. 29) nas mesmas. Os parâmetros utilizados para deposição das camadas foram os mesmos utilizados na confecção dos transistores, conforme descrito na seção 3.3.2.

Nas medidas de raio-X da figura 29 a curva vermelha corresponde à amostra Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc e a curva preta corresponde à amostra Al/PVA-DA/CuPc. Observa-se que ocorrem os mesmos picos de difração em ambas as curvas. O pico que ocorre em $38,44^\circ$ é relativo à difração do alumínio [98] na direção $\langle 111 \rangle$, que foi utilizada como referência. A banda larga que aparece em torno de 23° é sinal do substrato de vidro utilizado na confecção das amostras, sendo esse sinal de difração característico de materiais amorfos. O sinal de difração da ftalocianina aparece em $6,92^\circ$, correspondendo à direção π - π de sobreposição orbital da CuPc [99]. A semelhança entre os espectros indica que não há mudança estrutural na CuPc devido a adição de PEDOT:PSS na amostra. Assim, esse resultado indica que o aumento da mobilidade do transistor tratado tem efeito predominantemente elétrico.

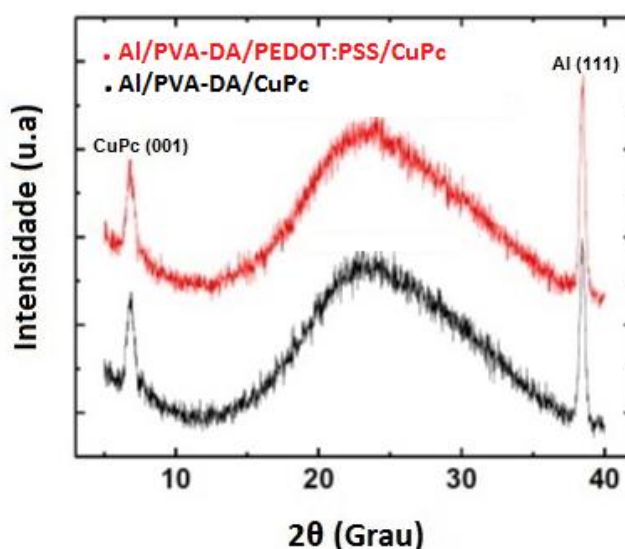


Figura 29: Difrátogramas das amostras Al/PVA-DA/CuPc (curva preta) e Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/CuPc (curva vermelha).

Nossos resultados mostram que o desempenho do transistor Al/PVA-DA/CuPc/Au foi significativamente melhorado pela adição da camada de PEDOT:PSS. Tendo em vista esta estratégia simples de aprimoramento construímos um OFET com ftalocianina de níquel (NiPc), e realizamos tratamento com PEDOT:PSS em seu dielétrico. Nosso objetivo é, não apenas estudar um transistor com outra camada

ativa, mas também obter resultados semelhantes aos já apresentados. Entretanto, nossa maior dificuldade foi fazer o novo dispositivo funcionar.

O novo transistor foi confeccionado com a estrutura Al/PVA-DA/NiPc/Au. Assim como nos estudos anteriores, nosso objetivo foi construir uma amostra referência e uma amostra com tratamento no dielétrico, para comparar os resultados das duas. Entretanto, a amostra referência Al/PVA-DA/NiPc/Au não apresentou nenhum indício de funcionamento. As medidas de caracterização elétrica mostraram que não há formação do canal no transistor, pois a corrente I_{DS} medida foi nula.

Os gráficos de saída e de transferência do transistor Al/PVA-DA/NiPc/Au são mostrados na figura 30 (a) e (b), respectivamente. Vemos na curva de saída que não há os regimes de operação linear e de saturação do transistor. Além disso, ocorre nessa medida corrente de dreno deslocada para todas as curvas de I_{DS} , cujo comportamento pode ser atribuído a corrente de fuga através do dielétrico [71].

A corrente de fuga também aparece na curva de transferência, na figura 30 (b). A magnitude dela chega a aproximadamente - 15 nA, enquanto que a corrente através do canal é praticamente nula. Esse resultado mostra que não está havendo a formação do canal condutor. Logo, o transistor não está funcionando, e a pequena modulação de I_{DS} observada nas curvas de saída é resultante da corrente de fuga através do dielétrico, e não da corrente pelo canal no semicondutor. Como os gráficos de saída e de transferência mostram que o dispositivo não está funcionando não foi possível realizar a caracterização elétrica, pois os valores de mobilidade, transcondutância, tensão limiar e razão I_{on}/I_{off} são obtidos a partir desses gráficos.

Embora o ouro, utilizado para formação dos eletrodos fonte e dreno, tenha função trabalho (5,1 eV) [68] próxima ao nível HOMO da NiPc (5,3 eV) [79], imaginamos que o canal condutor não estava se formando por não haver injeção de cargas dos eletrodos para o semicondutor. Nesse sentido, testamos alterar o material que constituí os eletrodos fonte e dreno. Experimentamos inserir uma fina camada de pentóxido de vanádio (V_2O_5) antes da deposição do ouro para formação dos eletrodos, resultando no transistor Al/PVA-DA/NiPc/ V_2O_5 /Au. Encontra-se na literatura que o V_2O_5 é capaz de melhorar a injeção de cargas em semicondutores orgânicos,

melhorando o desempenho de transistores de efeito de campo [106]. Embora utilizemos esse recurso, não conseguimos observar a formação do canal condutor.

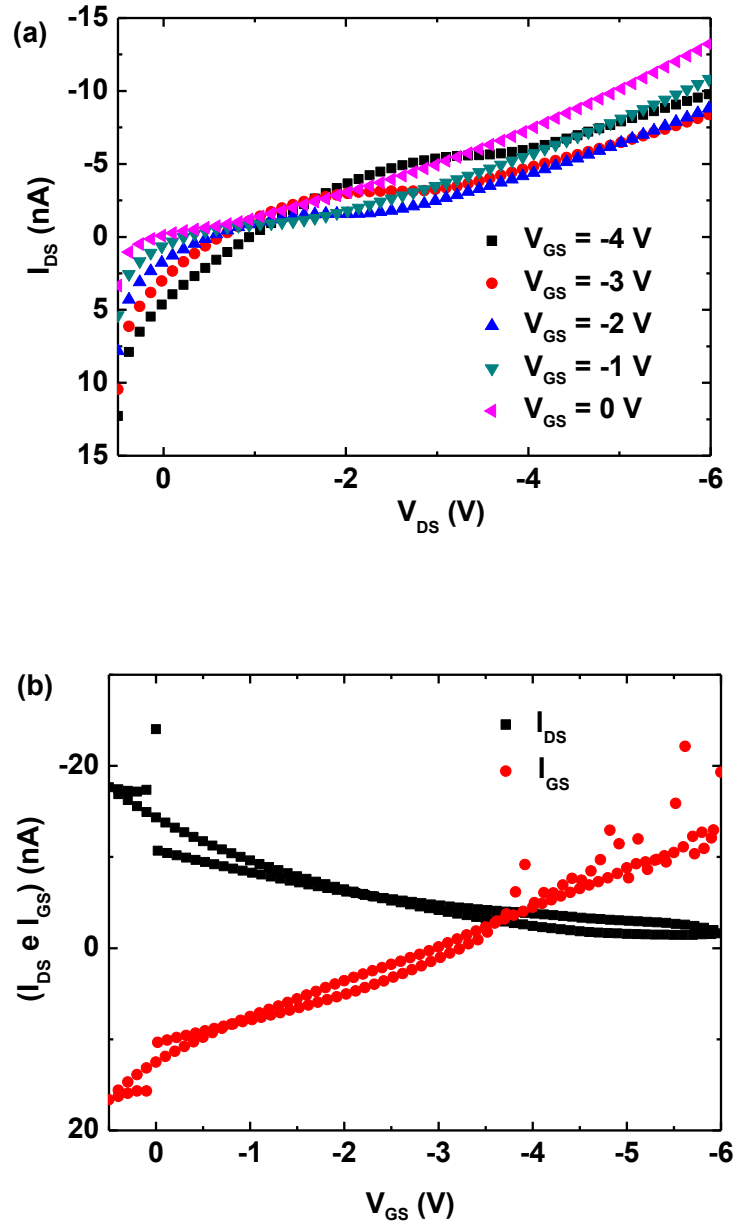


Figura 30: Curvas de (a) saída e de (b) transferência para o transistor Al/PVA-DA/NiPc/Au. As medidas mostram que o transistor não está funcionando, indicando que não ocorre a formação do canal condutor.

Assim, optamos por materiais com menor função trabalho que Au (5,1 eV) [68]. Utilizamos na construção dos eletrodos V_2O_5 e alumínio, cuja função trabalho é 4,3 eV

[69]. O transistor com a geometria Al/PVA-DA/NiPc/V₂O₅/Al também não funcionou, não apresentando formação do canal condutor. Outros materiais testados na confecção dos eletrodos foram prata (função trabalho 4,26 eV [27]), para formação do transistor Al/PVA-DA/NiPc/Ag, e índio (função trabalho 4,12 eV [28]), para formação do transistor Al/PVA-DA/NiPc/In. Mesmo com essas alterações não observamos o funcionamento do dispositivo.

Outro motivo pelo qual o canal não estava sendo formado poderia estar relacionado à microestrutura do filme semicondutor. Nesse caso, as moléculas de NiPc estariam orientadas de tal maneira a não favorecer o transporte elétrico no filme. Chaabane *et al* [13] reportaram que o tratamento térmico no filme de NiPc altera a orientação molecular do semicondutor, resultando no aumento da mobilidade de $1,15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para $8,90 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em FETs de NiPc. Baseados nessa idéia, realizamos tratamento térmico a 100 °C (em vácuo de ~ 60 Torr) por durante 1 hora na camada semicondutora do transistor Al/PVA-DA/NiPc/Au, antes da deposição dos eletrodos fonte e dreno. Mesmo seguindo esse procedimento não alcançamos nenhum resultado satisfatório.

O dispositivo passou a funcionar somente depois de inserirmos uma fina camada de PEDOT:PSS entre o dielétrico PVA-DA e o filme semicondutor NiPc. As curvas de saída do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au são mostradas na figura 31. A modulação da corrente para diferentes valores de tensão V_{GS} é um indicativo de funcionamento do dispositivo. Também podemos observar nessa medida os regimes de operação do transistor, linear e de saturação. Entretanto, a saturação da corrente I_{DS} não é completamente alcançada. Na literatura esse comportamento é atribuído à contribuição de agentes dopantes e impurezas no processo de depleção no canal [12]. Quando um campo elétrico é aplicado no filme semicondutor de NiPc, os dopantes e as impurezas no filme possivelmente formam uma acumulação de íons negativos na interface, interferindo na depleção do canal [72].

Outra característica observada no gráfico de saída é o ponto em comum que as curvas se cruzam para pequenos valores de V_{DS} . Esse fator é importante porque indica que a corrente de fuga através do PVA-DA é baixa, se comparada a corrente através do

canal [71]. Uma comparação direta da magnitude das duas correntes pode ser vista na medida de transferência da figura 32. Enquanto que a corrente através do canal é ~ - 980 nA, a corrente através do dielétrico é ~ - 60 nA. Isso nos assegura que a modulação vista no gráfico de saída é feita por I_{DS} , e não pela fuga como ocorre para o transistor sem PEDOT:PSS.

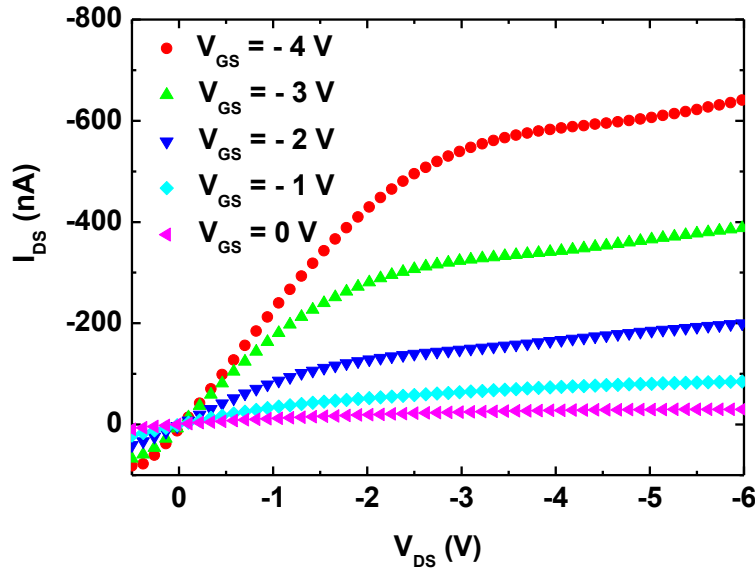


Figura 31: Curvas de saída do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au. Os regimes linear e de saturação, e a saturação de I_{DS} indicam o funcionamento do dispositivo.

A existência de corrente no canal condutor do transistor fica bem evidente nas medidas de transferência e de transcondutância da figura 32. Na medida de transferência (fig. 32 (a)) vemos que há um valor significativo de corrente I_{DS} através do canal, porém, observamos nessa medida uma pequena histerese na curva I_{DS} . Conforme mencionamos anteriormente, na literatura é reportado que a histerese pode ter várias origens, entre elas: armadilhas de carga no canal [94], dipolos na interface isolante/semicondutor [94], grupos de polarização lenta [93], corrente fotoinduzida (desconsiderada, pois a medida foi feita no escuro) [101] ou moléculas de água no dispositivo [83].

Além disso, a presença de agentes dopantes no filme de NiPc pode ser outro fator que contribui no surgimento da histerese da medida. Quando submetidos a uma

diferença de potencial, as impurezas e agentes dopantes do filme semiconductor podem formar uma camada de íons na interface isolante/semiconductor [12]. Isso gera um campo elétrico adicional no canal condutor podendo formar grupos de polarização lenta que contribuem com a histerese. Esse efeito pode ser o mesmo responsável pela pouca saturação de I_{DS} nas curvas de saída da figura 31.

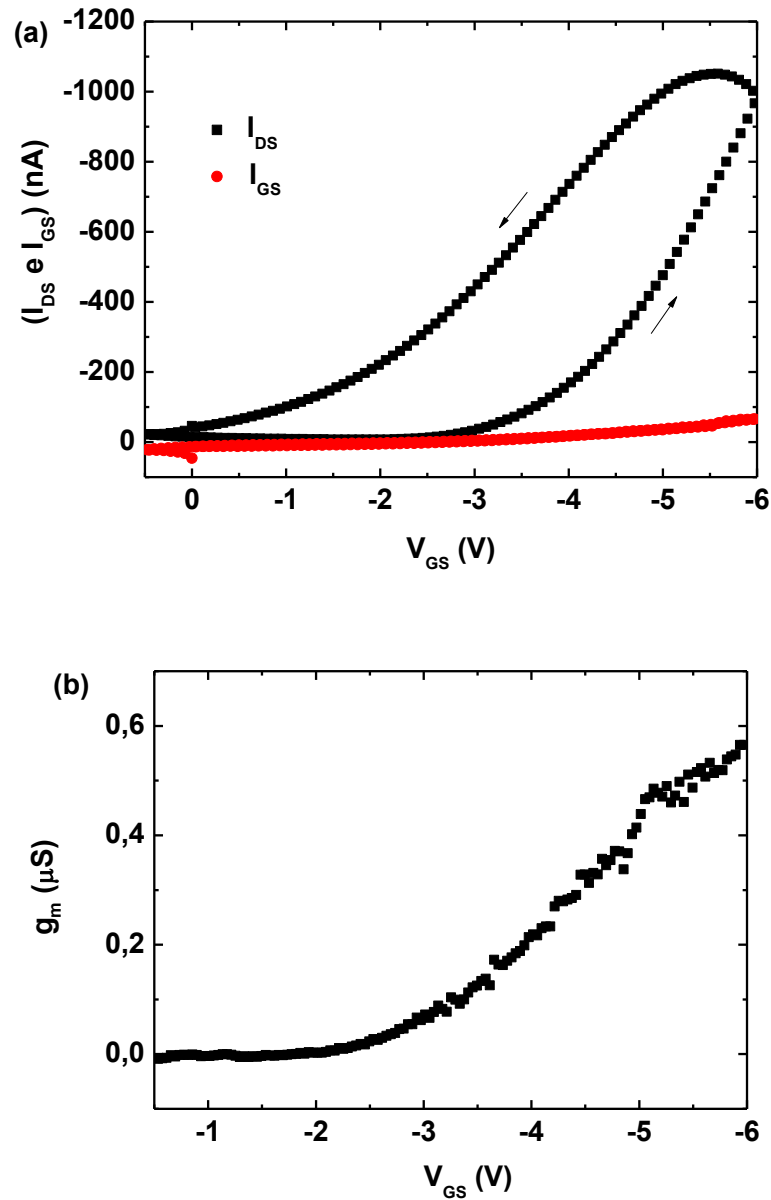


Figura 32: Medidas de (a) transferência e (b) transcondutância. A medida de transferência foi realizada com a tensão $V_{DS} = -5$ V.

Quando caracterizados em condições ambiente, transistores contendo MPcs podem apresentar alterações drásticas nas características elétricas. Isso ocorre porque filmes finos de ftalocianinas metálicas são facilmente dopados por agentes oxidantes do ar [39]. Essa propriedade não pode ser considerada totalmente como uma desvantagem do material, pois ela pode ser aplicada na construção de sensores de gás [39]. Em contrapartida, um nível significativo de dopagem pode ocultar algumas propriedades elétricas da ftalocianina. Como o nível de dopagem é inicialmente proporcional ao tempo em que as amostras ficam expostas ao ar [12], podemos considerar que a dopagem do transistor é consideravelmente baixa, pois as medidas foram feitas seqüencialmente à confecção da amostra.

A figura 32 (b) traz a medida de transcondutância do dispositivo, na qual podemos observar como a corrente I_{DS} varia com a tensão V_{GS} . Escolhendo $V_{GS} = -6$ V encontramos o valor da transcondutância de $(5,7 \pm 0,3) \times 10^{-7}$ S. Esse valor é relativamente alto se comparado com a literatura [10], o que indica que o dispositivo possui alta capacidade de modular a corrente I_{DS} .

Os resultados mostram que a adição da camada de PEDOT:PSS no transistor possibilitou a formação do canal condutor, permitindo o funcionamento do dispositivo. Acredita-se que esse resultado possa ser uma combinação de fatores, sendo um deles o aumento da densidade de portadores no canal. A ftalocianina de níquel é um semicondutor com baixa mobilidade e baixa concentração de portadores [32]. Sendo assim, os portadores de carga induzidos na interface por V_{GS} não conseguem chegar até o eletrodo dreno quando uma tensão V_{DS} for aplicada. Na tentativa de resolver esse problema construímos transistores com menor comprimento de canal, porém, mesmo assim não observamos o funcionamento do transistor. Já quando o PEDOT:PSS foi adicionado na interface PVA-DA/NiPc, acredita-se que o número de portadores livres no canal aumentou consideravelmente, devido a alta condutividade elétrica da blenda polimérica. Esse efeito estaria contribuindo na formação do canal condutor do dispositivo.

Outra contribuição do PEDOT:PSS na formação do canal seria a passivação das armadilhas de cargas da interface PVA-DA/NiPc. Quando depositada sobre o PVA-DA, a

blenda polimérica estaria preenchendo as armadilhas da superfície do filme dielétrico. Assim, os portadores de carga induzidos na interface teriam mais facilidade ao se deslocarem da fonte para o dreno quando uma tensão V_{DS} for aplicada, pois a maioria dos portadores não sofreriam armadilhamento durante a formação do canal.

A adição da camada de PEDOT:PSS no transistor também poderia estar dopando o filme semiconductor de NiPc. Essa hipótese está baseada na referência [107], onde foram estudadas as propriedades elétricas da interface NiPc/PEDOT:PSS. A camada de PEDOT:PSS poderia estar realizando uma dopagem tipo- p no filme semiconductor, aumentando a densidade de portadores no canal. Essa suposição poderia ser confirmada pela técnica de espectroscopia Raman, o que requer uma investigação mais aprofundada e demandaria mais tempo de estudo.

A razão I_{on}/I_{off} do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au é $(141 \pm 0,37)$, cujo valor foi calculado a partir da medida de transferência. Como a corrente I_{on} do transistor é relativamente alta (~ 980 nA), concluímos que a corrente I_{off} não tem um valor muito pequeno, caso contrário o resultado da divisão I_{on}/I_{off} seria maior do que o encontrado. Esse resultado pode estar indicando que há condução através do PEDOT:PSS, em paralelo com o canal condutor de NiPc. Assim, a corrente medida é alta tanto no estado “off” como no estado “on”, para o mesmo valor de tensão V_{DS} .

Fazendo a linearização da medida de transferência podemos calcular parâmetros importantes para caracterização do transistor. Um deles é a tensão limiar, que foi obtida tanto pela equação (5) como pelo ajuste da reta (pela extrapolação da reta até o eixo das abscissas, ver figura 33). Os dois procedimentos utilizados forneceram o mesmo resultado, cujo valor foi $V_L = (-2,58 \pm 0,091)$ V. Como a histerese da curva de transferência influencia esse cálculo, o resultado de V_L obtido deve ser visto como uma estimativa e não como um valor exato.

Outro parâmetro importante que também foi extraído do ajuste linear é a mobilidade de efeito de campo do dispositivo. A mobilidade foi calculada no regime de saturação pelo uso da equação (6). O valor encontrado para o transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au foi $(5,01 \pm 0,20) \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Procuramos comparar esse valor com outros da literatura, mas poucos trabalhos sobre transistores baseados em

NiPc são reportados (tabela 4). Isso talvez seja consequência da baixa mobilidade e baixa condutividade elétrica da ftalocianina de níquel, o que dificulta o emprego desse material como camada semicondutora ativa em transistores.

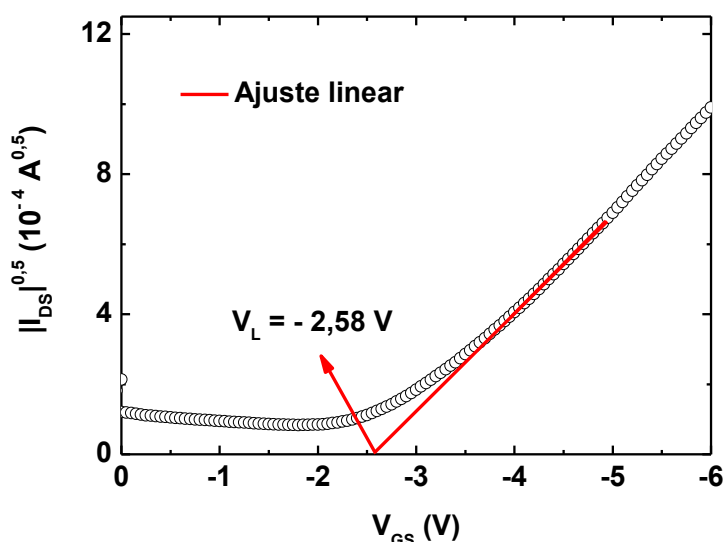


Figura 33: Ajuste linear da medida de transferência do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au. A partir deste ajuste foram calculadas a tensão limiar e a mobilidade de efeito de campo do dispositivo.

Tabela 4: Mobilidade de efeito de campo para transistores baseados em NiPc com diferentes camadas dielétricas.

Dielétrico	Semicondutor	Mobilidade (cm ² /Vs)	Referência
PVA-DA	NiPc	$5,01 \times 10^{-1}$	Este trabalho
SiO ₂ /Si ₃ N ₄	NiPc	$6,8 \times 10^{-4}$	[12]
SiO ₂ /Si ₃ N ₄	NiPc	$1,15 \times 10^{-5}$	[13]
SiO ₂ /Si ₃ N ₄	NiPc	$5,0 \times 10^{-4}$	[108]
SiO ₂	NiPc	$6,0 \times 10^{-4}$	[10]

Uma vez que a linearização da medida de transferência é dada por $|I_{DS}|^{0,5}$ versus V_{GS} , a mobilidade calculada a partir desse método pode variar conforme a região de V_{GS} adotada para melhor ajuste da reta. Devido à sutileza desse detalhe o cálculo da mobilidade pode apresentar diferentes valores para um único dispositivo. Uma

maneira de averiguar o resultado encontrado é fazer uma análise da mobilidade com a tensão V_{GS} . Essa análise foi feita utilizando a equação (11) e pode ser vista na figura 34 abaixo. A relação $\mu(V_{GS} - V_L)$ informa a dependência da mobilidade com a tensão efetiva de operação do transistor, ou seja, a tensão a partir da qual o canal condutor já esta formado.

Fazendo uma análise qualitativa da figura 34 vemos que a mobilidade começa a aumentar para pequenos valores de tensão e atinge um ponto máximo na curva. Na medida em que $|V_{GS} - V_L|$ aumenta mais portadores são induzidos na interface PVA-DA/NiPc, o que resulta no aumento de portadores para formação do canal e conseqüente aumento da mobilidade. Depois de atingir o ponto máximo na curva a mobilidade começa a decrescer com a tensão. Quando isso ocorre chegamos ao limite do modelo utilizado, onde a análise não é válida para tensões a partir da qual a mobilidade do transistor é máxima.

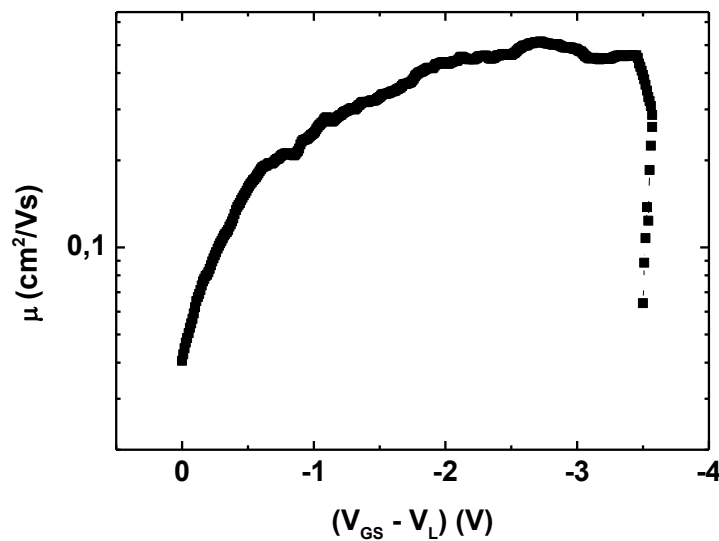


Figura 34: Dependência da mobilidade dos portadores de carga com a tensão de operação ($V_{GS} - V_L$) do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au.

Outro estudo que fornece informações importantes na caracterização elétrica é a análise da mobilidade na região do gargalo do canal. A figura 35 traz a dependência da mobilidade de efeito de campo com a espessura do gargalo, que foi calculada a

partir da equação (7). Conforme observamos na figura, a mobilidade passa a crescer para pequenos valores de l_0 . Esse resultado está em qualitativo acordo com a expressão (14), demonstrada anteriormente, que descreve aumento da mobilidade com a espessura do gargalo do canal [86, 87].

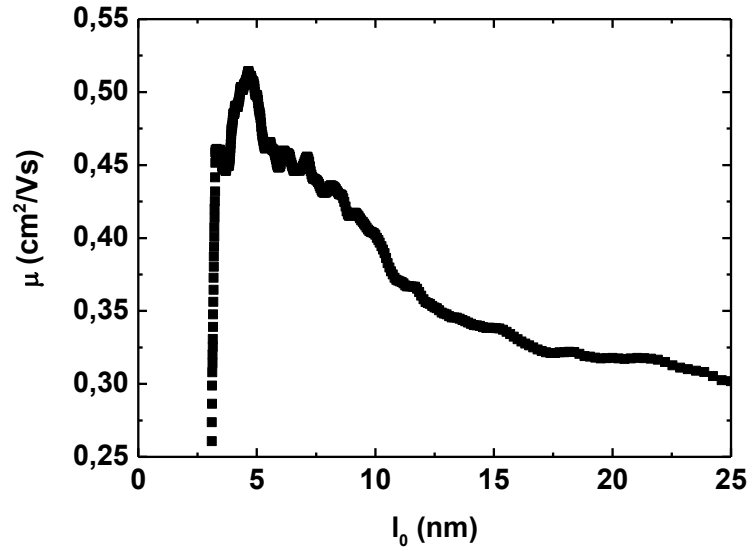


Figura 35: Dependência da mobilidade com a espessura efetiva do canal condutor do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au.

A dependência da mobilidade com l_0 pode ser entendida assumindo a presença de armadilhas de carga na interface PVA-DA/NiPc. Para pequenos valores de l_0 (ou, correspondentemente, altos valores de V_{GS}) os portadores induzidos por V_{GS} se deslocam nas proximidades da interface, onde possuem baixa mobilidade devido à desordem energética local causada pelas armadilhas na interface. Na medida em que a espessura do gargalo aumenta, a desordem energética diminui e os portadores passam a ter maior mobilidade, cujo comportamento é visto na figura 35. Esse comportamento indica que a mobilidade dos portadores de carga segue o modelo MTR descrito pela equação (15), detalhado anteriormente.

A mobilidade atinge um ponto máximo na curva que corresponde, aproximadamente, o mesmo valor encontrado pelo método do ajuste linear. Após esse ponto, a mobilidade começa a decrescer com a espessura. Esse comportamento pode

estar indicando que a camada de acumulação próximo ao eletrodo fonte preencheu completamente a espessura de NiPc (25 nm). Se isso estiver ocorrendo chegamos ao limite do modelo utilizado.

Os resultados obtidos da caracterização elétrica do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au são interessantes pois demonstram que a melhoria das propriedades da interface isolante/semicondutor têm importância fundamental no funcionamento do transistor.

CAPÍTULO 5

5.1 Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos transistores de efeito de campo utilizando MPcs como camada semicondutora ativa e PVA-DA como camada dielétrica. Demonstramos que o desempenho dos transistores foi significativamente melhorado pelo tratamento da camada dielétrica, antes da deposição do semicondutor. Foram realizados três diferentes tipos de tratamento, utilizando (separadamente) os materiais: brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS), e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS).

Com o uso dos surfactantes CTAB e SDS no tratamento do dielétrico, mostramos que as amostras tratadas apresentaram aumento significativo nos valores de mobilidade de efeito de campo, razão *on/off* e transcondutância, se comparadas as amostras não tratadas. Atribuímos que o surfactante catiônico CTAB contribuiu na passivação dos defeitos de interface negativamente carregados, enquanto que o surfactante aniônico SDS contribuiu na passivação dos defeitos de interface positivamente carregados. Os resultados obtidos do estudo realizado com os surfactantes foram publicados na revista *Journal of Physics D: Applied Physics* [49].

O tratamento da camada dielétrica com a blenda polimérica PEDOT:PSS resultou na melhoria do funcionamento dos transistores de CuPc, que apresentaram mobilidade de efeito de campo 20 vezes maior do que as amostras sem tratamento. Os valores de transcondutância e razão *on/off* também foram significativamente maiores para a amostra com PEDOT:PSS. A melhoria no desempenho dos transistores é atribuída a passivação das armadilhas de carga na interface PVA-DA/CuPc pela adição do PEDOT:PSS no transistor. Os resultados obtidos nesse estudo foram publicados na revista *Physica Status Solidi A* [48].

Mostramos que o uso do PEDOT:PSS no tratamento da camada dielétrica do transistor Al/PVA-DA/NiPc/Au permitiu o funcionamento deste dispositivo. Após a adição do PEDOT:PSS verificamos a formação do canal do transistor, antes não

constatada nas medidas de transferência. Além disso, foram obtidos valores de mobilidade superiores àqueles reportados na literatura. Esses valores foram de $(5,01 \pm 0,20) \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Observamos que o PEDOT:PSS, além de passivar as armadilhas na interface PVA-DA/NiPc, aumentou a mobilidade dos portadores de carga no canal, possibilitando o funcionamento do OFET.

Mostramos que o tratamento da camada dielétrica é uma estratégia simples e eficiente de melhorar o desempenho de OFETs contendo ftalocianina metálica como camada ativa.

CAPÍTULO 6

6.1 Sugestões de trabalhos futuros

- Para os transistores com NiPc estudar uma maneira de encapsular o dispositivo, uma vez que a histerese da medida de transferência e a pobre saturação da corrente nas curvas de saída possam ser características relacionadas à dopagem da amostra por agentes oxidantes.
- Realizar medidas de espectroscopia Raman na interface NiPc/PEDOT:PSS, para verificar se ocorre dopagem tipo-*p* no canal condutor do transistor Al/PVA-DA/PEDOT:PSS/NiPc/Au.
- Realizar tratamento na camada dielétrica de transistores de NiPc com os surfactantes CTAB e SDS na perspectiva de obter resultados semelhantes aos do tratamento com PEDOT:PSS para este transistor.
- Desenvolver novos transistores utilizando outras ftalocianinas metálicas como camada semicondutora ativa, e utilizar o PEDOT:PSS e os surfactantes CTAB e SDS no tratamento da superfície do dielétrico desses dispositivos.

Trabalhos publicados

1. D. Jastrombek, A. Nawaz, M. Koehler, M. S. Meruvia and I. A. Hümmelgen, Modification of the charge transport properties of the copper phthalocyanine/poly(vinyl alcohol) interface using cationic or anionic surfactant for field-effect transistor performance enhancement, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48**, 335104 (2015).
2. D. Jastrombek, A. C. B. Tavares, M. S. Meruvia, M. Koehler and I. A. Hümmelgen, Improved charge carrier mobility in copper phthalocyanine based field effect transistors by insertion of a thin poorly conducting layer as gate insulator extension, *Physica Status Solidi A*, **212**, 2759-2765 (2015).

Referências bibliográficas

- [1] J. E. Lilienfeld, "Method and Apparatus for Controlling Electric Currents," U.S. Patent 1 745 175 (1930).
- [2] J. E. Lilienfeld, "Device for Controlling Electric Current," US. Patent 1 900 018. (1933).
- [3] W. Shockley and G. L. Pearson, Modulation of Conductance of Thin Films of Semiconductors by Surface Charges, *Physical Review*, **74**, 232-233 (1948).
- [4] M. Atalla and D. Kahng, IEEE Device Research Conference, IEEE Transactions on Electron Devices, ED-9, 507 (1962).
- [5] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin films, *Applied Physics Letters*, **49**, 1210-1212 (1986).
- [6] O. Marinov, M. Jamal Deen and B. Iñiguez, Performance of organic field effect transistors, *Journal of Vacuum Science e Technology B*, **24**, 1728 (2006).
- [7] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility, *Nature Materials*, **5**, 328-333 (2006).
- [8] <http://atribo2p.blogspot.com/2007/05/sony-criaprimeira-tela-flexvel-que.html>. (Retirado em Outubro, 2015).
- [9] L. Li, Q. Tang, H. Li, W. Hu, X. Yang, Z. Shuai, Y. Liu, and D. Zhu, Organic thin film transistor of phthalocyanines, *Pure Appl. Chem.*, **80**, 2231-2240 (2008).
- [10] G. Guillaud, R. Madru, M. Al Sadoun, and M. Maitrot, Thin Film Transistors based on Nickel Phthalocyanine, *Journal of Applied Physics*, **66**, 4554 – 4556 (1989).
- [11] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur, Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine, *Applied Physics Letters*, **69**, 3066-3068 (1996).

-
- [12] R. B. Chaabane, Effect of measuring environment on the electrical characteristics of NiPc based thin film transistor: The effects of ozone, *Materials Science and Engineering C*, **26**, 514-514 (2006).
- [13] R. B. Chaabane, A. Ltaiefa, C. Dridia, H. Rahmounib, A. Bouazizia and H. B. Ouada, Study of organic thin film transistors based on nickel phthalocyanine: effect of annealing, *Thin Solid Films*, **427**, 371-376 (2003).
- [14] N. B. Chaure, A. N Cammidge, I. Chambrier, M. J Cook, M. G Cain, C. E Murphy, C. Pal and A. K Ray, High-mobility solution-processed copper phthalocyanine-based organic field-effect transistors, *Science and Technology of Advanced Materials*, **12**, 025001 (2011).
- [15] D. Braga and G. Horowitz, High-Performance Organic Field-Effect Transistor, *Advanced Materials*, **21**, 1473-1486 (2009).
- [16] A. Sharma, C. Madhu and J. Singh, Performance Evaluation of Thin Film Transistors: History, Technology Development and Comparison: A Review, *International Journal of Computer Applications*, **89**, 0975-8887 (2014).
- [17] J. Zaumseil and H. Sirringhaus, Electron and Ambipolar Transport in Organic Field Effect Transistors, *Chemical Reviews*, **107**, 1296 - 1323 (2007).
- [18] M. M. Ling and Z. Bao, Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors, *Chem. Mater.*, **16**, 4824-4840 (2004).
- [19] H. Klauk, Organic Thin Film Transistor, *Royal Society of Chemistry*, **39**, 2643-2666 (2010).
- [20] G. Horowitz, Organic thin film transistors: From theory to real devices, *J. Mater. Res.*, **19**, 1946 – 1959 (2004).
- [21] K. P. Pernstich, A. N. Rashid, S. Haas, G. Schitter, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach and B. Batlogg, Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator, *Journal of Applied Physics*, **96**, 6431 (2004).
- [22] G. J. Ritchie, Transistor Circuit Techniques, Chapman and Hall/CRC, (1993).

-
- [23] S. Tiwari and N. C. Greenham, Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors, Springer (2009).
- [24] X. Tian, Z. Xu, F. Zhang, S. Zhao, G. Yuan, J. Li, Q. Sun and Y. Wang, Influence of thermal treatment on the performance of copper phthalocyanine thin film transistor, *Current Applied Physics*, **10**, 129 – 132 (2010).
- [25] D. Yan, Introduction to Organic Semiconductors Heterojunctions, Wiley (2010).
- [26] M. Koehler and K. F. Seidel, Transition from bulk transport to surface transport in organic field effect transistors, *Physical Review B*, **81**, 085305 (2010).
- [27] A. Nabok, Organic and Inorganic Nanostructures, Artech House (2005).
- [28] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley VCH (2009).
- [29] David I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge (2002).
- [30] A. R. V. Benvenho, Caracterização Elétrica e Óptica de Novos Poli(bifenilenovinileno)s e utilização do poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno) na Construção de Dispositivos emissores de Luz com Novas combinações de Materiais, *Tese de Doutorado*, UFPR (2005).
- [31] A. C. B. Tavares, Transistor Vertical Orgânico Analógico a uma Estrutura: Semicondutor tipo-*n* / Metal / Semicondutor tipo-*p*, *Dissertação de mestrado*, UFPR (2014).
- [32] G. Guillaud, J. Simon and J.P. Germain, Metallophthalocyanines Gas sensors, resistors and field effect transistors, *Coordination Chemistry Reviews*, 178-180 (1998).
- [33] G. Torre, G. Bottari, U. Hahn and T. Torres, Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Springer (2010).
- [34] T. Okuda, S. Shintoh and N. Terada, Copper Phthalocyanine field Effect Transistor with a low driving voltage, *Journal of Applied Physics*, **96**, 3586 – 3588 (2004).

-
- [35] S. M. Tracey, S.N.B. Hodgson and A.K. Ray, Sol-Gel Derived TiO₂/Lead Phthalocyanine Photovoltaic Cells, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, 219-222 (1998).
- [36] S. A. V. Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, Organic Electroluminescent devices with improved stability, *Appl. Phys. Lett*, **69**, 2160-2162 (1996).
- [37] J. Y. Kim and A. J. Bard, Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide, *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 11-15 (2004).
- [38] R. D. Yang, J. Park, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, J. E. Royer, W. C. Trogler and A. C. Kummel, Analyte chemisorption and sensing on *n* and *p*-channel copper phthalocyanine thin film transistors, *The Journal of Chemical Physics*, **130**, 164703 (2009).
- [39] J. Park, J. E. Royer, C. N. Colesniuc, F. I. Bohrer and A. Sharoni, Ambient induced degradation and chemically activated recovery in copper phthalocyanine thin film transistor, *Journal of Applied Physics*, **106**, 034505 (2009).
- [40] H. R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma and E.E. van Faassen, Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications, *Chemical Physics Letters*, **298**, 302-308 (1998).
- [41] P. Gargiani, M. Angelucci, C. Mariani and Maria Grazia Betti, Metal Phthalocyanine chains on the Au (100) surface: Interaction states versus *d*-metal states occupancy, *Physical Review B*, **81**, 085412-1 085412-7 (2010).
- [42] M. F. Craciun, S. Rogge, M. L. den Boer, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa and A. F. Morpurgo, Electronic Transport through Electron-Doped Metal Phthalocyanines Materials, *Advanced Materials*, **18**, 320-324 (2006).
- [43] Y. Wang, K. Wu, J. Kröger and R. Berndt, Review Article: Structures of phthalocyanine molecules on surface studied by STM, *AIP Advances*, **2**, 041402 (2012).

-
- [44] C. G. Claessens, U. Hahn and T. Torres, Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications, *The chemical Record*, **8**, 75-97 (2008).
- [45] Z. Hu, B. Li, A. Zhao, J. Yang and J. G. Hou, Electronic and Magnetic Properties of Metal Phthalocyanine on Au(111) Surface: A First-Principles Study, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 13650-13655 (2008).
- [46] H. S. Lee, M. Cheon and Y. Park, Electrical Properties of a CuPc Field-Effect Transistor Using a UV/Ozone Treated and Untreated Substrate, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **12**, 40 - 42 (2011).
- [47] F. Yakuphanoglu, M. Caglar, Y. Caglar and S. Ilcan, Improved mobility of the copper phthalocyanine thin film transistor, *Synthetic Metals*, **160**, 1520 - 1523 (2010).
- [48] D. Jastrombek, A. C. B. Tavares, M. S. Meruvia, M. Koehler and I. A. Hümmelgen, Improved charge carrier mobility in copper phthalocyanine based field effect transistor by insertion of a thin poorly conducting layer as gate insulator extension, *Physica Status Solidi A*, 1-7 (2015).
- [49] D. Jastrombek, A. Nawaz, M. Koehler, M. S Meruvia and I. A Hümmelgen, Modification of the charge transport properties of the copper phthalocyanine/poly(vinyl alcohol) interface using cationic or anionic surfactante for field-effect transistor performance enhancement, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48**, 335104 (2015).
- [50] E. A. V. Etten, E. S. Ximenes, L.T. Tarasconi, I. T. S. Garcia, M. M. C. Forte and H. Boudinov, Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics, *Thin Solid Films*, **568**, 111-116 (2014).
- [51] V. Goodship and Daniel Jacobs, Polyvinyl Alcohol: Marterials, processing and Aplications, *Rapra Review Reports*, **16** (2005).
- [52] Y. Jang, D. Kim, Y. Park, J. Cho, M. Hwang and K. Cho, Low-voltage and high-field-effect mobility organic transistors with a polymer insulator, *Applied Physics Letters*, **88**, 072101 (2006).

-
- [53] I. C. Cruz, A. C. B. Tavares, M. Reyes-Reyes, R. Sandoval and Ivo A Hümmelgen, Interfacial insertion of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) layer between the poly(3-hexyl thiophene) semiconductor and cross-linked poly(vinyl alcohol) insulator layer in organic field-effect transistors, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47**, 075102 (2014).
- [54] C. C. Wang, W. Lee and C. Liu, Double-gate organic thin-film transistor using a photosensitive polymer as the dielectric layer, *Thin Solid Films*, **518**, 7385-7389 (2010).
- [55] T. A. Witten, *Structured fluids: polymers, colloids, surfactants*, Oxford, (2004).
- [56] T. F. Tadros, *Applied Surfactantes*, Wiley-VCH, (2005).
- [57] P. Atkins, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, (2006).
- [58] J. Z. Manojlovic, The Krafft Temperature of Surfactant Solutions, *Thermal Science*, **16**, 631-640 (2012).
- [59] A. Nawaz, I. Cruz-Cruz, R. Rodrigues and I. A. Hümmelgen, Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors through surfactant treatment of the poly(vinyl alcohol) gate insulator surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/c4cp02245a (2004).
- [60] F. H. Quina, P. M. Nassar, J. B. S. Bonilha and B. L. Bales, Growth of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles with Detergent Concentration, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17028-17031 (1995).
- [61] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future, *Advanced Materials*, **12**, (2000).
- [62] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker and K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press (2011).
- [63] M. M. Kok, M. Buechel, S. I. E. Vulto, P. van de Weijer, E. A. Meulen Kamp, S. H. P. M. de Winter, A. J. G. Mank, H. J. M. Vorstenbosch, C. H. L. Weijtens and V. van Elsbergen, Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs, *Phys. Stat. Sol.*, **201**, 1342-1359 (2004).

-
- [64] Z. Su, L. Wang, Y. Li, H. Zhao, B. Chu and W. Li, Ultraviolet-ozone-treated PEDOT:PSS as anode buffer layer for organic solar cells, *Nanoscale Research Letters*, **7**, 1-6 (2012).
- [65] S. Kirchmeyer and K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 2077–2088 (2005).
- [66] C. Chen, J. C. LaRue, R. D. Nelson, L. Kulinsky and M. J. Madou, Electrical Conductivity of Polymer Blends of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate): *N*-Methyl-2-pyrrolidinone and Polyvinyl Alcohol, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 3134–3141 (2012).
- [67] A. M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova and R.A.J. Janssen, Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol, *Organic Electronics*, **9**, 727–734 (2008).
- [68] K. Hong, S. H. Kim, C. Yang, T. K. An, H. Cha, C. Park and C. E. Park, Photopatternable, highly conductive and low work function polymer electrodes for high-performance *n*-type bottom contact organic transistors, *Organic Electronics*, **12**, 516–519 (2011).
- [69] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen and N. Peyghambarian, Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode, *Applied Physics Letters*, **71**, 1762 (1997).
- [70] W. S. Machado and Ivo A. Hümmelgen, Low-Voltage Poly(3-Hexylthiophene)/Poly(VinylAlcohol) Field-Effect Transistor and Inverter, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **59**, (2012).
- [71] A. R. V. Benvenho, Wagner S. Machado, Isidro Cruz-Cruz and Ivo A. Hümmelgen, Study of poly(3-hexylthiophene)/cross-linked poly(vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors, *Journal of Applied Physics*, **113**, 214509 (2013).

-
- [72] G. Horowitz, Organic Field Effect Transistors, *Advanced Materials*, **10**, 365-375 (1998).
- [73] <http://science.cabot.ac.uk/index.php/2011/05/flexible-electric-gold/>. (Retirada em Outubro de 2015)
- [74] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg. (Retirada em Outubro de 2015)
- [75] K. Norrman, A. G. Siahkali and N. B. Larsen, 6 Studies of spin-coated polymer films, *The Royal Society of chemistry*, **101**, 174-201 (2005).
- [76] N. Sahu, B. Parija and S. Panigrahi, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian J. Phys.*, **83**, 493-502 (2009).
- [77] B. C. Shekar, J. Lee and S. W. Rhee, Organic thin film transistor: Materials, Processes and Devices, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 267-285 (2004).
- [78] I. Zhivkov, E. Spassova, G. Danev, S. Andreev and T. Ivanov, Vacuum deposited copper phthalocyanine thin films – structure and surface morphology, *Vacuum*, **51**, 189-192 (1998).
- [79] L. Zhu, H. Tangb, Y. Harimaa, Y. Kunugia, K. Yamashitaa, J. Ohshita and A. Kunai, A relationship between driving voltage and the highest occupied molecular orbital level of hole-transporting metallophthalocyanine layer for organic electroluminescence devices, *Thin Solid Films*, **396**, 213-218 (2001).
- [80] J. M. Auerhammer, M. Knupfer, H. Peisert and J. Fink, The Copper phthalocyanine/Au(100) interface studied using high resolution electron energy-loss spectroscopy, *Surface Science*, **506**, 333-338 (2002).
- [81] P. Stallinga, Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices, Wiley (2009).

-
- [82] L. K. Mao, J. C. Hwang, T. H. Chang, C. Y. Hsieh, L. S. Tsai, Y. L. Chueh, S. S. H. Hsu, P. C. Lyu and T. J. Liu, Pentacene organic thin-film transistors with solution-based gelatin dielectric, *Organic Electronics*, **14**, 1170-1176 (2013).
- [83] L. K. Mao, J. Gan, J. Hwang, T. Chang and Y. Chueh, The role of water in the device performance of n-type PTCDI-C8 organic field-effect transistors with solution-based gelatin dielectric, *Organic Electronics*, **15**, 920–925 (2014).
- [84] C. de Col, A. Nawaz, I. Cruz-Cruz, A. Kumar, A. Kumar and I. A. Hümmelgen, Poly(vinyl alcohol) gate dielectric surface treatment with vitamin C for poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors performance improvement, *Organic Electronics*, **17**, 22–27 (2015).
- [85] R. M. Hodge, G. H. Edward and G. P. Simon, Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films, *Polymer*, **37**, 1371 – 1376 (1996).
- [86] J. Sworakowski, U. Bielecka, P. Lutsyk and K. Janus, Effect of spatial inhomogeneity of charge carrier mobility on current–voltage characteristics in organic field-effect transistors, *Thin Solid Films*, **571**, 56-61 (2014).
- [87] J. Sworakowski, Current–voltage characteristics in organic field-effect transistors. Effect of interface dipoles, *Chemical Physics*, **456**, 106–110 (2015).
- [88] P. B. Shea and J. Kanicki, Field-effect mobility of polycrystalline tetrabenzoporphyrin thin-film transistors, *Journal of Applied Physics*, **98**, 014503 (2005).
- [89] C. H. Kim, Y. Bonnasieux and G. Horowitz, Charge Distribution and Contact Resistance Model for Coplanar Organic Field-Effect Transistors, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **60**, 280 – 287 (2013).
- [90] M. Egginger, M. I. Vladu, R. Schwödiauer, A. Tanda, I. Frischauf, S. Bauer and N. S. Sariciftci, Mobile ionic impurities in Poly(vinyl alcohol) gate dielectric: possible source of the hysteresis in organic field effect transistors, *Advanced Materials*, **20**, 1018 – 1022 (2008).

-
- [91] C. A. Lee, D. W. Park, S. H. Jin, I. H. Park, J. D. Lee and B. Park, Hysteresis mechanism and reduction method in the bottom-contact pentacene thin film transistors with cross-linked poly(vinyl alcohol) gate insulator, *Applied Physics Letters*, **88**, 252102 (2006).
- [92] C. G. Choi and B. S. Bae, Effects of hydroxyl groups in gate dielectrics on the hysteresis of organic thin film transistors, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**, 347 – 350 (2007).
- [93] C. Y. Hsieh, J. Hwang, T. Chang, J. Li, S. Chen, L. Mao, L. Tsai, Y. Chueh, P. Lyu and S. S. H. Hsu, Enhanced mobility of organic thin film transistors by water absorption of collagen hydrolysate gate dielectric, *Applied Physics Letters*, **103**, 023303 (2013).
- [94] M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödiauer, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci, Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors, *Monatsh Chem*, **140**, 735 – 750 (2009).
- [95] C. Reese and Z. Bao, Detailed Characterization of Contact Resistance, Gate-Bias-Dependent Field-Effect Mobility, and Short-Channel Effects with Microscale Elastomeric Single-Crystal Field-Effect Transistors, *Advanced Functional Materials*, **19**, 763–771 (2009).
- [96] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga and M. Hajlaoui, Theory of the organic field-effect transistor, *Synthetic Metals*, **101**, 401-404 (1999).
- [97] D. J. Gundlach, L. Zhou, J. A. Nichols, T. N. Jackson, P. V. Necliudov and M. S. Shur, An experimental study of contact effects in organic thin film transistors, *Journal of Applied Physics*, **100**, 024509 (2006).
- [98] ICCD Card Al – 00-001-1176.
- [99] ICCD Card α – C₃₂H₁₆N₈Cu – 00-006-0007.

-
- [100] H. Peisert, M. Knupfer, F. Zhang, A. Petr, L. Dunsch and J. Fink, The interface between phthalocyanines and PEDOT:PSS: evidence for charge transfer and doping, *Surface Science*, 554-559 (2004).
- [101] J. Puigdollers, C. Voz, M. Fonrodona, S. Cheylan, M. Stella, J. Andreu, M. Vetter and R. Alcubilla, Copper phthalocyanine thin-film transistor with polymeric gate dielectric, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 1778-1782 (2006).
- [102] L. Zhen, L. Shang, M. Liu, D. Tu and Z. Ji, Light-induced hysteresis characteristics of copper phthalocyanine organic thin-film transistors, *Applied Physics Letters*, **93**, 203302 (2008).
- [103] S. Yu, M. Yi and D. Ma, Influence of gate dielectrics on charge transport in copper phthalocyanine thin-film transistors, *Thin Solid Films*, **516**, 3346-3349 (2008).
- [104] H-S. Lee, M. Cheon and Y. Park, Electrical Properties of CuPc Field-Effect Transistor Using a UV/Ozone Treated and Untreated Substrate, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **12**, 40-42 (2011).
- [105] X. Yan, H. Wang and D. Yan, An investigation on air stability of copper phthalocyanine-based organic thin-film transistors and device encapsulation, *Thin Solid Films*, **515**, 2655-2658 (2006).
- [106] K. J. Baegt, G. T. Bae and Y. Y. Noh, Efficient Charge Injection in *p*-Type Polymer Field-Effect Transistors with Low-Cost Molybdenum Electrodes through V₂O₅ Interlayer, *Applied Materials and Interfaces*, **12**, 5804–5810 (2013).
- [107] F. Petraki, S. Kennou and S. Nespurek, The electronic properties of the interface between nickel phthalocyanine and PEDOT:PSS film, *Journal of Applied Physics*, **103**, 033710 (2008).
- [108] G. Guillaud, J. Simon, Transiente properties of nickel phthalocyanine thin film transistor, *Chemical Physics Letters*, **219** 123 – 126 (1994).